DIE NATURWISSENSCHAFTEN

BEGRÜNDET VON A. BERLINER UND C. THESING

UNTER BESONDERER MITWIRKUNG VON

ERICH v. HOLST

HERAUSGEGEBEN VON

ERNST LAMLA

BEIRAT:

J. BARTELS · E. BEDERKE · H. BROCKMANN · P. TEN BRUGGENCATE · C. W. CORRENS · H. J. DEUTICKE
H. v. FICKER · R. GRAMMEL · O. HAHN · R. HARDER · M. HARTMANN · W. HEISENBERG · A. KÜHN
M. v. LAUE · H. MARTIUS · R. W. POHL

ORGAN DER MAX-PLANCK-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTEN
ORGAN DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER NATURFORSCHER UND ÄRZTE

SPRINGER-VERLAG / BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

44. JAHRGANG **HEFT 2** (ZWEITES JANUARHEFT) **1957**

DIE NATURWISSENSCHAFTEN

44. Jahrgang Heft 2 (Zweites Januarheft) 1957

Karl Henke †

Von ALFRED KÜHN, Tübingen

Am 14. August 1956 starb in Göttingen nach schwerer Krankheit KARL HENKE. Er wurde geboren in Bremen am 3. Oktober 1895, studierte in Tübingen und Göttingen, wo er 1924 promovierte und 1929 Privatdozent wurde; 1930 arbeitete er mit einem Rockefeller-Stipendium in G. R. HARRISONS Institut in New Haven. Von 1933 bis 1937 war er R. GOLDSCHMIDTs Assistent am Kaiser-Wilhelm-Institut in Berlin-Dahlem; 1937 wurde er als o. Professor der Zoologie nach Göttingen berufen. Von seiner Dissertation an fesselten ihn entwicklungsphysiologisch-genetische Probleme, vor allem die Bildung von „Differenzierungsmustern". Als einfache „Modelle" boten sich Zeichnungsmuster auf Schmetterlingsflügeln an, die genetisch reich variieren und experimentell gut angreifbar sind. Großzügig wurden die Muster verschiedener Gruppen vergleichend-morphologisch geordnet, Teilsysteme der Muster herausgearbeitet und Experimente angesetzt. Auch rhythmische Musterbildungen auf Vogelfedern und ihre Abänderungen im Wechsel der Jahreszeiten wurden untersucht. An Ephestia und Drosophila wurden durch Genmutationen verursachte Abänderungen von Körpermerkmalen mit gleichartigen Änderungen verglichen, die durch Hitzereize in bestimmten „sensiblen Perioden" erzielt werden können, und aus solchen „Phänokopien" konnten Schlüsse auf die Auswirkungszeit und in bestimmten Fällen auch die Wirkungsweise von Genen gezogen werden. Die verschiedenen Schuppengrößen in dem Schuppenmuster des Schmetterlingsflügels konnte HENKE auf gesetzmäßig verschiedene Grade der Polyploidisierung der Schuppenbildungszellen zurückführen. Er konnte nachweisen, daß „Kleinorgane" auf dem Insektenflügel, Sinnesapparate, Drüsenkomplexe, Schuppen mit ihren Halteapparaten jeweils durch eine bestimmte Folge „differentieller Teilungen" aus einer einzigen Stammzelle hervorgehen. Die normale und durch Mutationen oder Eingriffe abgeänderte Entwicklung der „Versorgungssysteme" des Flügels, der Blutlakunen, Tracheen und Nervenbahnen wurde in ihrer gegenseitigen Abhängigkeit verfolgt. Der Insektenflügel wurde beispielhaft das am besten genetisch-entwicklungsphysiologisch bekannte komplizierte tierische Organ überhaupt. Außer den zahlreichen Einzeluntersuchungen gab HENKE umfassende, tief durchdachte Darstellungen über „Tierzeichnungen" und über „einfache Grundvorgänge in der tierischen Entwicklung", die zum Teil in den „Naturwissenschaften" (1933, 1947, 1948) erschienen sind, deren Beirat er seit 1950 angehörte. Mit bewunderungswürdiger Folgerichtigkeit ist HENKE von jedem gewonnenen Ergebnis zu neuen, tiefer liegenden Problemen fortgeschritten. Die Weite des durchmessenen Forschungsraumes war nur möglich, weil HENKEs Wesen immer begabte Mitarbeiter als Assistenten, Doktoranden und freiwillige Helfer in seinen Kreis zog. Das Schönste, was man HENKE nachrufen kann, schrieb mir ein Fachgenosse und Freund in USA., CURT STERN (Berkeley): „In seiner ruhigen, bescheidenen Persönlichkeit war Tiefe und wahrer Adel. Seine Leistungen sind klassisch. Wie traurig für seine Freunde und die Wissenschaft, der er mit Hingabe diente. Es ist wieder ein Fall der Unersetzlichkeit des Individuums. Seine Forschungsrichtung wird von zu wenigen gepflegt, und die Lücke ist groß."

Hermann Weber †

Von ALFRED KÜHN, Tübingen

Am 18. November 1956 verschied, erst 57jährig, in Tübingen HERMANN WEBER. Nach seinem Studium in Stuttgart und Tübingen und zwei Jahren im Schuldienst führte ihn von der Habilitation in Bonn sein akademischer Lebensweg durch Professuren an der Technischen Hochschule Danzig und an den Universitäten Freiburg (für Forstzoologie), Münster i. Westf., Wien und Straßburg nach Tübingen, wo er 1951 das Zoologische Institut übernahm, von dem er vor 30 Jahren ausgegangen war. Während seines Wanderlebens, das ihn in alle Richtungen des deutschen Sprachgebiets führte, ihn an jedem Ort nur wenige Jahre ließ und ihn immer wieder vor neue organisatorische Aufgaben stellte, hat er eine bewunderungswürdige Produktivität entfaltet. Seine Arbeiten sind teils morphologische und ökologische peinlich genaue Untersuchungen, fast ausschließlich an Insekten, teils gewaltige Literaturzusammenfassungen und theoretische Klärungen bestimmter Probleme, wie des biologischen Umweltbegriffs (Naturwissenschaften 1937, 1939, 1941) und der funktionellen Morphologie. In der Hand jedes Zoologen sind seine prächtigen Bücher „Lehrbuch der Entomologie" (1933) und „Grundriß der Insektenkunde" (3. Aufl. 1954). Die vielgestaltige Tiergruppe wird in ganz allgemeinbiologischer Sicht, morphologisch, physiologisch, entwicklungsgeschichtlich, ökologisch behandelt, musterhaft klar und knapp; einzigartig ist die Illustration. WEBERs Fähigkeit der Wiedergabe nicht nur der Naturobjekte, sondern auch konstruierter Organisationsschemata, die wie durchsichtige, lebensfähige Wesen wirken, in Federzeichnung wird von niemandem

sonst erreicht. Nach Tübingen kam WEBER schon schwer herzleidend; aber die übernommenen Ordinariatspflichten hat er mit hingebungsvoller Treue erfüllt. Als lebendiger, für die Jugend verständnisvoller Lehrer hat er in den 5 Jahren seiner Tübinger Professur eine Schule begründet. Den inneren Ausbau des Instituts hat er glücklich gefördert und sich für die Schaffung eines zweiten Ordinariats, für Zoophysiologie, eingesetzt. Was aus dieser Zeit gedruckt vorliegt, noch mehr, was er unvollendet hinterlassen hat, zeigt, wie rastlos er trotz seiner schwindenden Kraft gearbeitet hat. Unter den wissenschaftlichen Ehrungen, die ihm zufielen, ist vielleicht für die Hochschätzung seiner Forschung und seiner Persönlichkeit am kennzeichnendsten die Ernennung zum Mitglied der Roy. Entomol. Society, London, im Jahre 1939.

Berichte

Synchrotronstrahlung aus dem Crabnebel

Von G. THIESSEN, Hamburg-Bergedorf

A. Der Crabnebel

Der Crabnebel (Krebsnebel = so genannt wegen seines Aussehens) im Sternbild des Stieres ist ein galaktischer planetarischer Nebel mit sehr unregelmäßiger, filamentartiger Struktur. Der Nebel expandiert nach BAADE [*2a*] mit einer Winkelgeschwindigkeit von 0,235″ pro Jahr. Die Länge der Hauptachse beträgt etwa 180″. Unter der Annahme zeitlich konstanter Expansion berechnet man für die Zeit seit Beginn der Expansion von einem kernförmigen Zustand aus 770 Jahre. Von LUNDMARK [*9*] wurde aus chinesischen und japanischen Annalen entnommen, daß im Jahre 1054 n. Chr. an der gleichen Stelle des Himmels, an der sich jetzt der Crabnebel befindet, eine sehr helle Supernova aufleuchtete. Es kann als ziemlich sicher angesehen werden, daß der Crabnebel durch die gewaltige Sternexplosion 1054 entstanden ist. Da die seit 1054 vergangene Zeit aber 900 Jahre beträgt, wird man annehmen müssen, daß die Expansion anfänglich langsamer war und im Laufe der Zeit beschleunigt worden ist. Für die Entfernung des Crabnebels liefert die Winkelexpansionsgeschwindigkeit zusammen mit der gemessenen Radialgeschwindigkeit von etwa 1100 km/sec aus dem DOPPLER-Effekt ungefähr 1200 pars[1]).

Der Zentralstern, der die Energie für die gesamte elektromagnetische Strahlung des Nebels liefern muß, ist bisher noch nicht mit Sicherheit aufgefunden worden. Im zentralen Nebelgebiet wird ein Doppelstern beobachtet, dessen Komponenten 5″ voneinander entfernt sind. Beide haben die gleiche scheinbare Helligkeit $15{,}9^m$ photographisch, während der ganze Nebel die scheinbare Helligkeit $9{,}14^m$ besitzt. Die südliche der beiden Komponenten nun ist nach BAADE [*2a*] und MINKOWSKI [*10*] sehr wahrscheinlich die Exsupernova und damit der Zentralstern.

Während im allgemeinen bei planetarischen Nebeln im optischen Gebiet der weit überwiegende Teil der Strahlung aus Linienemission besteht, der ein nur schwaches Kontinuum überlagert ist, beobachtet man im Crabnebel ein relativ ungewöhnlich starkes Kontinuum, dessen Intensität mehr als 80% der Gesamtintensität beträgt. Es wird zwischen zwei Teilen des Nebels unterschieden: der Hülle der Filamente, aus der die gesamte Linienemission und ein sehr kleiner Anteil der kontinuierlichen Strahlung stammt, und dem amorphen Teil des Nebels, der nur kontinuierliche Strahlung emittiert. Die expandierende Filamenthülle strahlt wie ein planetarischer Nebel; die Anregungsenergie könnte vom Zentralstern geliefert werden. Die Gesamtmasse der Filamenthülle wird von SHKLOVSKY [*14*] und von OORT und WALRAVEN [*11*] zu $^1/_{100}$ Sonnenmasse geschätzt. Sie kann aber auch um einen Faktor 10 größer sein. Sehr große Schwierigkeiten macht die Deutung der kontinuierlichen Strahlung des amorphen Nebelteiles. Sie kann nach der bisherigen Auffassung [*19*] nur durch frei-frei- bzw. freigebunden-Übergänge der Elektronen in der hoch ionisierten amorphen Nebelmasse entstehen. Unter dieser Annahme führen Berechnungen von GREENSTEIN und MINKOWSKI [*6*] zu 20 bis 30 Sonnenmassen für die amorphe Nebelmasse. Dieser Wert muß als sehr unwahrscheinlich erscheinen im Hinblick auf die Entstehung des Crabnebels aus einer Supernova. Nach BAADE [*2c*] hat die Supernova (Typ 1) als Stern der Population II höchstens eine Masse von 1,5 bis 2 Sonnenmassen[2]) und kann damit nicht 20 bis 30 Sonnenmassen bei einem Ausbruch ausgestoßen haben. Die amorphe Nebelmasse kann nur einen Bruchteil der Sonnenmasse ausmachen.

Ein weiteres Argument gegen die Deutung der kontinuierlichen Strahlung des amorphen Nebelteiles durch frei-frei-Strahlung ist die Tatsache, daß keinerlei Emissionslinien nennenswerter Intensität beobachtet werden, weder Wasserstoff- und Heliumlinien noch sonst irgendwelche koronaähnlichen Linien. Die Theorie ergibt, daß solche Emissionslinien mit erheblicher Intensität erscheinen müßten.

Polarisationsmessungen am Crabnebel wurden erstmalig von VASHAKIDZE [*17*] photographisch und von DOMBROVSKY [*5*] und OORT und WALRAVEN [*11*] photoelektrisch durchgeführt. Es zeigte sich, daß das Licht des Nebels ungewöhnlich stark teilweise linear polarisiert ist. Für den Gesamtnebel ergab sich ein Polarisationsgrad von 9,3%, für kleinere zentrale Teile wurden höhere Polarisationsgrade bis zu 34% gemessen. Es sind Andeutungen dafür vorhanden, daß, wenn sehr kleine Raumteile innerhalb des Nebels isoliert werden könnten, diese vollständig linear polarisiertes Licht ausstrahlen würden. Der geringere resultierende Polarisationsgrad größerer Teile des Nebels erklärt sich dann aus der Variation der Polarisationsrichtung innerhalb eines solchen Gebietes.

Zur genaueren Prüfung dieser Verhältnisse hat BAADE [*2e*] neuerdings am 5 Meter-Spiegel, des Mt. Palomar-Observatoriums Aufnahmen des Crabnebels in polarisiertem Licht verschiedener Schwingungsrichtungen im Wellenlängenbereich 5400 bis 6400 Å, der nur wenige sehr schwache Emissionslinien der Filamenthülle enthält, hergestellt. Die beiden in den Fig. 1 und 2 reproduzierten Photographien von BAADE sind durch um 90° gegeneinander verdrehte Polarisationsfolien hindurch aufgenommen worden[3]). Die Richtung des elektrischen Vektors ist durch den Pfeil jeweils angedeutet. Der Vergleich der beiden Figuren zeigt sofort sehr eindrucksvoll die starke Polarisation des amorphen Nebelteiles. Eine genaue Auswertung dieser Aufnahmen ist noch nicht abgeschlossen.

Die bisherigen Ergebnisse der Polarisationsuntersuchungen lassen sich nicht mit einer frei-frei-Strahlung des amorphen Nebels vereinbaren. Es erscheint unmöglich, daß bei diesem Strahlungsmechanismus erheblich polarisiertes Licht entstehen kann.

Untersuchungen im radiofrequenten Gebiet (Meterwellenlänge) zeigten, daß der Crabnebel eine starke Radiostrahlung emittiert. Nach BALDWIN [*3*] nimmt die Intensität für 1,4 m Wellenlänge vom Zentrum des Nebels nach außen hin erheblich langsamer ab als für sichtbares Licht. Ganz roh gesehen, ist der Durchmesser des Nebels bei 1,4 m Wellenlänge etwa doppelt so groß wie im sichtbaren Bereich.

Das Verhältnis der Intensitäten des Gesamtnebels pro Frequenzeinheit im Radiogebiet und im Sichtbaren bei 4250 Å ergibt sich aus den Messungen von STANLEY und SLEE [*15*] zu 800 und für ein zentrales Gebiet mit 1′ Radius um das Zentrum des Nebels herum zu etwa 250. Der

[1]) parsec (1 pars) = 3,263 Lichtjahre = $3{,}086 \cdot 10^{18}$ cm.

[2]) Siehe hierzu JORDAN, P.: Fortschritte im Problem der Sternentstehung. Naturwiss. **40**, 541 (1953).

[3]) Herrn Professor Dr. BAADE danke ich sehr für die freundliche Genehmigung, die beiden Aufnahmen an dieser Stelle wiedergeben zu dürfen.

frei-frei-Strahlungsmechanismus für die amorphe Nebelmasse würde ein um mehrere Zehnerpotenzen kleineres Verhältnis von Radiostrahlung zu sichtbarer Strahlung pro Frequenzeinheit liefern.

Zeitlich schnell verlaufende Änderungen im Crabnebel wurden zuerst von LAMPLAND [8] beschrieben. Er entdeckte sie durch Vergleichen zweier photographischer Aufnahmen aus den Jahren 1913 und 1921. Es handelt sich dabei im wesentlichen um lokale Veränderungen der Helligkeit und Form einzelner Gebilde innerhalb der amorphen Nebelmasse, nicht der Filamente. Die Gesamtgestalt der amorphen Nebelmasse bleibt dabei erhalten. Solche Veränderungen sind auch später wiederholt beobachtet worden. Eine ganz besondere Art von Änderungen wurde neuerdings von BAADE [2d] entdeckt. Etwa 10″ von dem oben erwähnten Doppelstern im Zentrum des Nebels in nordwestlicher Richtung entfernt befindet sich ein längliches, nicht sehr veränderliches Gebilde, das den hellsten Teil des amorphen Nebels bildet. Zwischen dem Doppelstern und diesem festliegenden hellen Gebilde beobachtete BAADE nun helle längliche oder runde Nebelmassen, die mit sehr hoher Geschwindigkeit vom Doppelstern fort sich auf das festliegende Gebilde zu bewegen. Dabei nimmt ihre Helligkeit ab, so daß sie im allgemeinen vor Erreichen des permanenten hellen Gebildes unsichtbar werden. Die Geschwindigkeit erreicht Werte bis zu $^1/_{10}$ Lichtgeschwindigkeit. Im Durchschnitt entsteht etwa alle 3 Monate eine neue derartige schnell bewegte Nebelmasse.

Nach SHKLOVSKY [14] und OORT und WALRAVEN [11] lassen sich nun alle kurz beschriebenen Beobachtungen am Crabnebel ohne ernsthafte Schwierigkeiten deuten, wenn man annimmt, daß sowohl das sichtbare Licht als auch die Radiostrahlung auf dem Synchrotronstrahlungsmechanismus beruht.

B. Die Synchrotronstrahlung

Mit Synchrotronstrahlung wird die Energieabstrahlung schnell bewegter Elektronen im Magnetfeld bezeichnet. Dieses an sich alte klassische Problem ist in neuerer Zeit von VLADIMIRSKY [18] und SCHWINGER [13] genauer diskutiert worden. Ein Elektron der elektrischen Ladung e und der Masse m mit einer Geschwindigkeit v beschreibt in einem homogenen Magnetfeld der Stärke H mit dem Winkel Θ zwischen Geschwindigkeits- und Magnetfeldrichtung eine Spirale bzw. Kreisbahn vom Radius

$$R = E\beta/(e \cdot H_\perp). \tag{1}$$

Dabei ist $H_\perp = H \sin \Theta$ und $E = mc^2 (1-\beta^2)^{-\frac{1}{2}}$, $\beta = v/c$; c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Da das Elektron ständig beschleunigt wird, strahlt es elektromagnetische Energie ab. Die klassische Elektrodynamik liefert für die Gesamtausstrahlung S pro sec

$$S = \frac{2e^4}{3m^2c^3} H_\perp^2 \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2 = 2{,}37 \cdot 10^{-3} \cdot H_\perp^2 \cdot E^2. \tag{2}$$

Die Untersuchung der räumlichen Verteilung der Energieabstrahlung ergibt, daß für sehr energiereiche Teilchen die Strahlung sehr scharf konzentriert ist in einem engen Kegel, dessen Achse mit der momentanen Geschwindigkeitsrichtung koinzidiert. Der mittlere Winkel $\overline{w}$ zwischen Strahlungsrichtung und Geschwindigkeit ergibt sich zu

$$\overline{w} = mc^2/E = (1-\beta^2)^{\frac{1}{2}}. \tag{3}$$

Je größer also die Energie des Elektrons ist, um so enger wird der Strahlenkegel. Der Beobachter erhält nur Strahlung während der Zeit, während der der Strahlenkegel über ihn hinweggeht. Für den einfachsten Fall einer Kreisbahn des Elektrons und einen Beobachter in der Kreisbahnebene ist die Zeit, während der für den Beobachter bei einem Durchgang ausgestrahlt wird,

$$t = \overline{w}\, R/c = mc/(eH). \tag{4}$$

c/R ist die Winkelgeschwindigkeit des Elektrons. Zahlenfaktoren der Größenordnung 1 werden hier vernachlässigt. Die Zeit t ist also unabhängig von der Energie E, dagegen abhängig von der Magnetfeldstärke H.

Die Zeit t^*, während der der Beobachter B (s. Fig. 3) Strahlung bei einem Durchgang empfängt, die tatsächliche Beobachtungszeit also ist von t verschieden, da für sehr energiereiche Elektronen die Bahngeschwindigkeit

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 1 u. 2. Aufnahme des Crabnebels in polarisiertem Licht. Der Pfeil gibt die Richtung des elektrischen Vektors an. Nord ist oben, Ost links. (Wellenlängenbereich 5400 bis 6400 Å.) Nach W. BAADE

der Lichtgeschwindigkeit sehr nahe kommt. Der Beobachter B erhält nur Strahlung, die vom Elektron während seines Laufes längs des Teilbogens AA' der Bahn emittiert wird. Die Laufzeitdifferenz des Lichtes von A

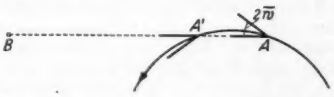


Fig. 3. Bewegung eines Elektrons auf einer Kreisbahn AA' mit Strahlenkegel $2\overline{w}$ in Richtung zum Beobachter B

und A' nach B ist in erster Ordnung $\Delta t = v \cdot t \cdot \cos \overline{w}/c$. Damit wird dann

$$t^* = t(1-\beta \cos \overline{w}) \sim t(1-\beta^2) = (mc/eH) \cdot (mc^2/E)^2. \tag{5}$$

Die Beobachtungszeit t^* ist demnach umgekehrt proportional zu E^2. Je größer die Elektronenenergie ist, um so kleiner wird die Beobachtungszeit.

Für die Beobachtung werden also von der kontinuierlichen Ausstrahlung ganz kurze Zeitabschnitte herausgehackt. Die FOURIER-Analyse ergibt dann für B eine Frequenzbreite der aufgefangenen Strahlung von

$$\Delta w \sim \frac{1}{t^*} = \frac{e \cdot H}{m \cdot c} \left(\frac{E}{mc^2}\right)^2. \qquad (6)$$

Als Beispiel werde zahlenmäßig angenommen $H = 10^{-3}$ Gß und $E = 10^{11}$ eV (Elektronenvolt). Dann wird die Frequenzbreite $\Delta w = 10^{16}$ sec^{-1}. Sichtbares Licht der Wellenlänge 4300 Å besitzt die Kreisfrequenz $w = 4{,}38 \cdot 10^{15}$ sec^{-1}. Es wird für dieses Beispiel also tatsächlich sichtbares Licht beobachtbar sein. Die Frequenzverteilung der beobachteten Strahlung ist bei der Synchrotronstrahlung direkt gekoppelt mit der räumlichen Verteilung der abgestrahlten Energie. Die Umlaufsfrequenz des Elektrons in der Kreisbahn ist viel kleiner als die Lichtfrequenz. Daß dennoch Licht beobachtet wird, liegt an der Zerhackung der Strahlung für den Beobachter.

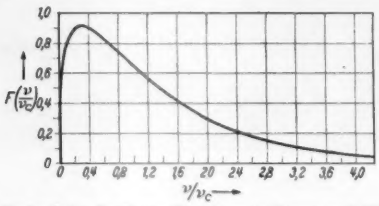


Fig. 4. Verlauf der Funktion $F(\nu/\nu_c)$ nach OORT und WALRAVEN

Eine genauere Diskussion liefert für die Energieverteilung im Frequenzspektrum $S(\nu)$ pro Frequenzeinheit und sec

$$S(\nu) = \frac{3^{\frac{3}{2}} e^2}{2R} \left(\frac{E}{mc^2}\right)^4 \cdot \frac{\nu_0}{\nu_c} \cdot F\left(\frac{\nu}{\nu_c}\right) \qquad (7)$$

mit $\nu_0 = c/(2\pi R)$ und $\nu_c = (3c/4\pi R) \cdot (E/mc^2)^3$.

Die Funktion $F(\nu/\nu_c)$ ist numerisch berechnet worden. Die Fig 4 zeigt den Verlauf von $F(\nu/\nu_c)$ nach OORT und WALRAVEN [*11*]. Das Maximum der Ausstrahlung liegt bei $\nu/\nu_c = 0{,}3$.

Die Strahlung ist 100% linear polarisiert, mit dem elektrischen Vektor parallel zum Krümmungsradius der Bahn am Ort des Elektrons.

Die Ausstrahlung bedeutet einen kontinuierlichen Energieverlust des Elektrons. Wenn die Energie in Einheiten 10^9 eV gemessen wird, dann folgt für die Energieabnahme aus (1)

$$dE/dt = -A \cdot H_\perp^2 \cdot E^2 \quad \text{mit} \quad A = 3{,}79 \cdot 10^{-6}. \qquad (8)$$

Aus (8) läßt sich die Zeit $t_{\frac{1}{2}}$ berechnen, nach der die Energie von einem Anfangswert E_a (in Einheiten 10^9 eV) auf die Hälfte abgesunken ist. Es gilt für diese Halbwertszeit

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{0{,}008\,35}{H_\perp^2 \, E_a} \text{ Jahre.} \qquad (9)$$

C. Deutung der Beobachtungen am Crabnebel durch den Synchrotronstrahlungsmechanismus

ALFVÉN und HERLOFSON [*1*] haben zuerst die Synchrotronstrahlung zur Erklärung der kosmischen Radiostrahlung diskreter Radioquellen herangezogen. Schnelle Elektronen mit Energien vergleichbar denen der Höhenstrahlungspartikeln sollen sich dabei im Magnetfeld eines Sternes bewegen. KIEPENHEUER [*7*] erweiterte diese Vorstellung auf die allgemeine galaktische Radiostrahlung, die durch energiereiche Elektronen im interstellaren Magnetfeld erzeugt werden soll. SHKLOVSKY [*14*] hat als erster angenommen, daß die kontinuierliche Strahlung im optischen Bereich des Crabnebels auf den gleichen Mechanismus zurückzuführen ist. OORT und WALRAVEN [*11*] haben diese Vorstellung weiter ausgebaut.

Die mittlere Magnetfeldstärke innerhalb des Crabnebels wird zu 10^{-3} Gß abgeschatzt (s. weiter unten). Für die Erzeugung sichtbaren Lichtes muß dann ν_c von der Ordnung optischer Frequenzen sein, d.h. $\nu_c = 10^{15}$ sec. Dann folgt aus (6) und (1) für die Elektronenenergie $E = 2 \cdot 10^{11}$ eV. Nach (9) ist die Halbwertszeit $t_{\frac{1}{2}}$ dieser Elektronen nur etwa 50 Jahre. Die jetzt optisches Licht aussendenden Elektronen können also nicht schon zur Zeit des Supernovaausbruches 1054 erzeugt worden sein, weil sie dann ihre Energie längst abgestrahlt hätten. Sie müssen im Laufe des letzten Jahrhunderts entstanden sein durch eine von der Supernova herrührende Beschleunigung oder durch Abbremsung (infolge Ausstrahlung) aus Elektronen extrem hoher Energie zu noch früheren Zeiten. Die Annahme, daß alle jetzt strahlenden Elektronen 1054 bereits beschleunigt worden sind, führt zu unwahrscheinlich hohen Teilchenenergien zur Zeit ihrer Entstehung. Als die wahrscheinlichere Vorstellung wird daher die Hypothese benutzt, daß laufend seit 1054 von der Exsupernova aus die Elektronen und entsprechend auch positive Teilchen auf Höhenstrahlungspartikelenergie beschleunigt werden. Der Einfachheit halber wird weiter als Modell angenommen, daß diese Erzeugung schneller Teilchen zeitlich etwa konstant ist, und daß ihr Energiespektrum ähnlich ist dem der primären kosmischen Höhenstrahlung. Nach BAADE scheint die ständige Erzeugung schneller Teilchen im Nebel nicht unwahrscheinlich zu sein. Die von ihm beobachteten schnell bewegten Nebelmassen nahe dem Nebelzentrum bestehen aus relativistisch schnellen Teilchen, wie sich aus dem hohen beobachteten Polarisationsgrad ergibt. Man hätte demnach in diesen Gebilden den laufenden Nachschub an schnellen Teilchen zu erblicken.

Die Energieverteilung der augenblicklich im Nebel strahlenden Elektronen weicht von der angenommenen höhenstrahlungsähnlichen Verteilung bei ihrer Entstehung ab infolge des verschiedenen Alterungseffektes verschieden schneller Teilchen nach (9). Unter Berücksichtigung dieses Effektes läßt sich die momentane Energieverteilung der strahlenden Elektronen bestimmen. Daraus kann man das Verhältnis γ der Strahlungsintensität pro Frequenzeinheit im Radiogebiet und im optischen Bereich mit der Magnetfeldstärke H und dem Gradienten der Anfangsenergieverteilung als Parameter berechnen. Es läßt sich so leicht ein Modell mit einer Anfangsenergieverteilung der Elektronen finden, das für $H = 10^{-3}$ Gß einen Wert γ ergibt, der mit dem beobachteten Wert für den zentralen Nebelteil 250 übereinstimmt (s. Abschn. A). Dieses Modell wird der weiteren Diskussion zugrunde gelegt.

Aus der beobachteten absoluten Strahlungsintensität im sichtbaren Bereich findet man die Zahl der schnellen Teilchen. Für die gesamte amorphe Nebelmasse erhält man auf diese Weise den sehr kleinen Wert 10^{-7} Sonnenmassen.

Da die Radiostrahlung aus dem ganzen von der Filamenthülle angezeigten Nebelgebiet kommt, müssen die schnellen Elektronen auch über dieses ganze Gebiet verteilt sein. Daß die Lichtemission aber nur in einem wesentlich kleineren zentralen Gebiet erfolgt und in den äußeren Partien des Nebels relativ zur Radiostrahlung so gering wird, erklärt sich auf die einfachste Weise durch die Annahme, daß die Magnetfeldstärke H in den äußeren Teilen des Nebels geringer wird als im zentralen Gebiet Wie eine genauere Diskussion zeigt, ist die Abstrahlung im Sichtbaren proportional $H^{2,15}$, im Radiogebiet aber proportional $H^{0,65}$ für H in der Umgebung von 10^{-3} Gß. Abnehmende Feldstärke schwächt das sichtbare Licht demnach erheblich stärker als die Radiostrahlung.

Damit sind die in Abschn. A aufgeführten, durch die alte Auffassung einer frei-frei- bzw. frei-gebunden-Strahlung der amorphen Nebelmasse nicht deutbaren Beobachtungstatsachen bereits durch den Synchrotronmechanismus ohne weiteres erklärt bzw. verständlich: 1. die kleine amorphe Nebelmasse, 2. das Nichterscheinen von Emissionslinien, 3. die starke Polarisation im Sichtbaren, 4. die größere Ausdehnung im Radiogebiet als im Sichtbaren, 5. das hohe Intensitätsverhältnis von Radio- zu sichtbarer Strahlung, 6. BAADES schnell bewegte Nebelmassen relativistischer Teilchen im zentralen Nebelgebiet.

Aus der berechneten Zahl der schnellen Teilchen in Abhängigkeit von ihrer Energie und dem von ihnen eingenommenen Volumen findet man die kinetische Energiedichte. Diese wird zur Abschätzung der Feldstärke mit

der magnetischen Energiedichte verglichen. Die Rechnungen von OORT und WALRAVEN [11] sind für Feldstärkenwerte 10^{-4}, 10^{-3} und 10^{-2} Gß durchgeführt worden. Die Magnetfeldstärke wird in der Hauptmasse des Nebels, der Filamenthülle verankert sein. Damit nun die schnellen Teilchen der amorphen Masse auf das gleiche Raumgebiet beschränkt bleiben, ist es offenbar notwendig, daß die kinetische Energiedichte der Partikeln nicht wesentlich größer ist als die magnetische Energiedichte. Das ist der Fall, wenn das Magnetfeld nicht wesentlich kleiner als 10^{-3} Gß ist. H kann andererseits aber auch nicht erheblich größer als 10^{-3} Gß sein, denn dann würde die Lebensdauer der schnellen Elektronen nach (9) so klein werden, daß sie, von der Exsupernova ausgehend, nicht genügend Zeit zur Verfügung hätten, um das ganze Nebelgebiet auszufüllen. $H = 10^{-3}$ Gß ist für das zugrunde gelegte Modell demnach der angemessene Wert.

Über den Ursprung dieses Magnetfeldes läßt sich keine zuverlässige Angabe machen. Es erscheint unwahrscheinlich, daß es durch Verstärkung infolge turbulenter Bewegungen der Nebelmassen aus einem interstellaren Magnetfeld der Stärke 10^{-6} Gß entstanden sein könnte. Für die dafür notwendige starke Turbulenz sind keine Andeutungen vorhanden. Der gesamte magnetische Fluß im Nebel ist von der Größenordnung 10^{33} Gß · cm. Der magnetische Fluß durch einen Stern von der Größe der Sonne ist etwa $10^{22} \cdot H$, wenn H die mittlere Feldstärke bedeutet. Man würde demnach zu unwahrscheinlich hohen Feldstärken in der Praesupernova kommen, wenn man annehmen wollte, daß der magnetische Fluß im Crabnebel schon vor dem Ausbruch 1054 vorhanden gewesen ist. Dennoch hat CHANDRASEKHAR [4] darauf hingewiesen, daß möglicherweise ein Stern dann zu einer Supernova wird, wenn sein inneres Magnetfeld durch irgendeinen bisher unbekannten Mechanismus so verstärkt wird, daß seine innere magnetische Energie vergleichbar wird mit seiner Gravitationsenergie, und er dann durch den ungeheueren magnetischen Druck gesprengt wird. Berechnet man für einen Stern von Sonnendimensionen die gesamte Gravitationsenergie und setzt sie gleich der magnetischen Energie, dann erhält man bei einer Ausbreitung dieser magnetischen Energie über ein Raumgebiet, wie es jetzt vom Crabnebel eingenommen wird, gerade eine Magnetfeldstärke von 10^{-3} Gß, wie sie auch aus dem Synchrotronmechanismus gefunden wurde. Vielleicht ist diese Koinzidenz nicht ganz zufällig.

Das optische Spektrum für Wellenlängen kleiner 15000 Å hat für die Synchrotronstrahlung im Crabnebel eine Intensitätsverteilung $I(\nu) = \text{const} \cdot \nu^{-1,15}$; dabei ist ν die Lichtfrequenz. Das Spektrum ist also viel breiter als das eines „schwarzen" Körpers. Die ferne UV-Strahlung der amorphen Nebelmasse ist bei weitem intensiv genug, um die gesamte Anregungsenergie für die Filamenthülle zu liefern. Es kann also nichts über die UV-Strahlung des Zentralsternes ausgesagt werden.

Unter der Annahme zeitlich konstanter Produktion schneller Teilchen berechnet man die Gesamtenergie der seit Geburt des Nebels 1054 erzeugten schnellen Teilchen zu etwa $3 \cdot 10^{48}$ erg. Dieser Betrag ist überraschend hoch im Vergleich zur Gesamtenergie, die in einem Stern überhaupt zur Ausstrahlung zur Verfügung steht. Da die Masse der Praesupernova nach BAADE nicht wesentlich größer als die Sonnenmasse sein kann, wird bei einem Wasserstoffgehalt von 82% der Umsatz dieses gesamten Wasserstoffs in Helium 10^{52} erg liefern. Sollte der Stern schon vorher seinen Wasserstoff zu Helium „verbrannt" haben, dann wird der Umsatz von Helium zu Kohlenstoff etwa denselben Gesamtenergiebetrag 10^{52} erg liefern können. Es folgt somit, daß im Laufe der 900 Jahre ungefähr $^1/_{10000}$ der gesamten zur Verfügung stehenden Energie in Form hochwertiger Partikelenergie mit einem Mittelwert etwa 10^{11} eV ausgestrahlt worden ist. Die gesamte bei einem Supernovaausbruch erzeugte Strahlungsenergie wird zu 10^{49} erg geschätzt. Die kinetische Energie der expandierenden Filamenthülle des Crabnebels wird etwa 10^{47} erg betragen, wenn die Masse $^1/_{100}$ Sonnenmasse beträgt. Der außerordentlich große Wirkungsgrad der Erzeugung hoher Partikelenergien (10^{11} eV) scheint neben der Frage nach dem Ursprung des Magnetfeldes das noch zu lösende Hauptproblem der Synchrotrontheorie des Lichtes der amorphen Nebelmasse zu sein.

Wenn die Synchrotrontheorie für den Crabnebel richtig ist, und wenn ferner der Crabnebel als typisch für alle Supernovae angesehen werden kann, dann wird zumindest ein erheblicher Teil (vielleicht der überwiegende) der jetzt beobachteten kosmischen Strahlung auf die Supernovae zurückzuführen sein, wenn man annimmt, daß etwa pro Jahrhundert eine Supernova im ganzen galaktischen System aufleuchtet. Der direkte Nachweis der kosmischen Strahlung vom Crabnebel wird nur möglich sein bei Beobachtung von Teilchen extrem hoher Energie (10^{19} eV); da sonst die Ablenkungen im interstellaren Magnetfeld zu groß werden.

D. Schlußbemerkung

Obwohl manche Dinge bisher nur sehr roh und schematisch behandelt worden sind und einige wichtige Punkte noch der endgültigen Aufklärung bedürfen, so liegt doch die hohe prinzipielle Bedeutung der vorliegenden Untersuchungen am Crabnebel darin, daß sie erstmalig zeigen, daß auch in kosmischen Objekten neben den alten bisher betrachteten Möglichkeiten der Erzeugung sichtbaren Lichtes der Synchrotronmechanismus eine entscheidende Rolle spielen kann. Ob außer im Crabnebel auch noch in weiteren kosmischen Objekten die Synchrotronstrahlung von einiger Bedeutung ist, werden erst zukünftige Untersuchungen zeigen können. Es sei hier nur kurz auf zwei Beobachtungen hingewiesen, die möglicherweise mit dem Synchrotronmechanismus zusammenhängen. 1. In einer Reihe von planetarischen Nebeln wird nach PAGE [12] und SWINGS und STRUVE [16] ein schwaches, das ganze Gebiet vom Violetten bis ins weite Infrarot überdeckendes Kontinuum beobachtet, dessen Herkunft bisher nicht gedeutet werden konnte. 2. Der als intensive Radioquelle identifizierte außergalaktische Nebel Messier 87 im Virgonebelhaufen besitzt eine offenbar aus dem Hauptnebel herausgeschleuderte Begleitnebelmasse, die ein rein kontinuierliches Spektrum ohne Linien zeigt und nach BAADE [2b] stark polarisiert ist.

Literatur

[1] ALFVÉN, H., and O. HERLOFSON: Physic. Rev. **78**, 616 (1950). — [2] BAADE, W.: Astrophysic. J. a) **96**, 188 (1942); b) **123**, 550 (1956). — Bull. Astr. Inst. Netherl. c) **12**, 294 (1956); d) **12**, 292 (1956); e) **12**, 312 (1956). — [3] BLADWIN, J. E.: Observatory **74**, 120 (1954). — [4] CHANDRASEKHAR, S.: Bull. Astr. Inst. Netherl. **12**, 304 (1956). — [5] DOMBROWSKI, N.: Dokl. Akad. Nauk USSR. **94**, 1021 (1954). — [6] GREENSTEIN, J. L., and R. MINKOWSKI: Astrophysic. J. **118**, 1 (1953). — [7] KIEPENHEUER, K. O.: Physic. Rev. **79**, 738 (1950). — [8] LAMPLAND, C. O.: Publ. Astr. Soc. Pacific **33**, 79 (1921). — [9] LUNDSMARK, K.: Publ. Astr. Soc. Pacific **33**, 134 (1921). — [10] MINKOWSKI, R.: Astrophysic. J. **96**, 199 (1942). — [11] OORT, J. H., u. TH. WALRAVEN: Bull. Astr. Inst. Netherl. **12**, 285 (1956). — [12] PAGE, T.: Monthly Notices Roy. Astronom. Soc. **96**, 627 (1936). — Astrophysic. J. **96**, 78 (1942). — [13] SCHWINGER, J.: Physic. Rev, **75**, 1912 (1949). — [14] SHKLOVSKY, I. S.: Dokl. Akad. Nauk USSR. **90**, 983 (1953). — [15] STANLEY, G. J., u. O. B. SLEE: Austral. J. Sci. Res., Ser. A **3**, 234 (1950). — [16] SWINGS, P., u. O. STRUVE: Astrophysic. J. **96**, 310 (1942). — [17] VASHAKIDZE, M. A.: Astr. Circ. **1954**, Nr. 147. — [18] VLADIMIRSKY, N.: J. Exp. a. Techn. Phys. **18**, 392 (1948). [Russisch.] — [19] WURM, K.: Naturwiss. **38**, 496 (1951).

Hamburger Sternwarte, Hamburg-Bergedorf

Eingegangen am 22. August 1956

Kurze Originalmitteilungen

Für die Kurzen Originalmitteilungen sind ausschließlich die Verfasser verantwortlich

Ein Iterationsverfahren zur modellmäßigen Zuordnung von Molekelschwingungsspektren

Bei der Zuordnung eines Molekelschwingungsspektrums müssen in einem System von gekoppelten Oszillatoren gewisse Parameter, die sog. Kraftkonstanten, so gewählt werden, daß die Eigenfrequenzen des Systems mit den Frequenzen des gemessenen Spektrums übereinstimmen. Die hierbei zu lösende mathematische Aufgabe lautet: Gegeben sind p Rechteckmatrizen A_i (n_i Zeilen, $m = \sum_i n_i$ Spalten) und B_i (m Zeilen, n_i Spalten), deren Produkte sämtlich reell und symmetrisch sind. Zu finden ist eine reelle Diagonalmatrix D mit lauter positiven Elementen, derart, daß jede der p Säkulargleichungen

$$|A_i D B_i - \lambda E| = 0 \tag{1}$$

vorgeschriebene Eigenwerte hat.

Für den Fall nichtentarteter Eigenwerte kann zur Lösung dieser Aufgabe folgendes Iterationsverfahren dienen. Man wählt als 0-te Näherung für D eine geeignete Matrix D_0 und setzt für die erste Näherung

$$D_1 = D_0(E + G). \tag{2}$$

Mit D_0 statt D erhält man aus Gl. (1) eine Anzahl von Eigenwerten λ_{ik} und Eigenvektoren $\mathfrak{x}_{ik}$ ($i = 1$ bis p, $k = 1$ bis n_i). Mit den auf die Länge 1 normierten Eigenvektoren als Spaltenvektoren bildet man die p Matrizen $Q_i = (\mathfrak{x}_{i1}, \ldots, \mathfrak{x}_{in_i})$. Sind die Elemente g_j der Matrix G hinreichend klein gegen 1, so kann man die Matrix $D_0 G$ als Störung von D_0 auffassen, und eine einfache Störungsrechnung liefert für die Störung $\Delta\lambda_{ik}$ der Eigenwerte λ_{ik}

$$\Delta\lambda_{ik} = (Q_i^{-1} A_i D_0 G B_i Q_i)_{kk}. \tag{3}$$

Mit der Bezeichnung G_j für eine Matrix, die aus G dadurch entsteht, daß man in G alle Elemente außer dem Diagonalelement g_j der j-ten Zeile Null setzt und der analogen Bezeichnung D_{0j} gilt

$$G = \sum_{j=1}^{m} G_j, \qquad D_0 = \sum_{j=1}^{m} D_{0j} \tag{4}$$

und

$$D_0 G_j = g_j D_{0j}. \tag{5}$$

Den Übergang von Eigenwerten zu Eigenfrequenzen vermittelt die Beziehung

$$(\Delta\lambda_{ik})/\lambda_{ik} = 2(\Delta\nu_{ik})/\nu_{ik}, \tag{6}$$

die aus $\lambda = 4\pi^2\nu^2$ folgt. Aus Gl. (3), (4), (5) und (6) erhält man für $i = 1$ bis p und $k = 1$ bis n_i die Gleichungen

$$\frac{2\Delta\nu_{ik}}{\nu_{ik}} = \sum_{j=1}^{m} g_j \frac{(Q_i^{-1} A_i D_{0j} B_i Q_i)_{kk}}{(Q^{-1} A_i D_0 B_i Q_i)_{kk}}. \tag{7}$$

Setzt man $\Delta\nu_{ik} = \bar{\nu}_{ik} - \nu_{ik}$, wobei $\bar{\nu}_{ik}$ die Frequenzen des gemessenen Spektrums sind*), so hat man mit Gl. (7) ein lineares Gleichungssystem für die Bestimmung der Größen g_j. Die numerische Berechnung der Koeffizienten von Gl. (7) läßt sich durch eine physikalische Interpretation vereinfachen. Deutet man die Diagonalelemente von D_0 als Kraftkonstanten 0-ter Ordnung der Molekel, so steht im Nenner auf der rechten Seite von Gl. (7) (bis auf einen Faktor, der sich gegen denselben Faktor im Zähler weghebt) die bei der Schwingung mit der Frequenz ν_{ik} auftretende potentielle Energie V_{ik} der Molekel; im Zähler steht der Anteil V_{ikj} der Energie V_{ik}, der von der Feder (oder den Federn) mit der Kraftkonstanten d_j aufgenommen wird. Die Größen V_{ik} und V_{ikj} lassen sich aber wesentlich einfacher aus den durch die Eigenvektoren $\mathfrak{x}_{ik}$ hervorgerufenen Änderungen der Abstände und Winkel in der Molekel ausrechnen. Die eindeutige Lösbarkeit von Gl. (7) kann notfalls durch zusätzliche Annahmen über die Molekelkräfte stets erreicht werden.

Aus den Lösungen von Gl. (7) erhält man nach Gl. (2) die erste Näherung D_1 der gesuchten Matrix D. Allgemein liefert das Verfahren aus einer Matrix $(l-1)$-ter Näherung für D eine solche l-ter Näherung. Die Konvergenz wird dabei im allgemeinen von der Wahl von D_0 abhängen.

Eine ausführliche Veröffentlichung und eine Anwendung des Verfahrens auf das Schwingungsspektrum von Naphthalin wird an anderer Stelle erfolgen. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft wird für ihre fördernde Hilfe sehr gedankt. Herrn Professor BRANDMÜLLER danke ich für Anregungen und Diskussionen.

Physikalisches Institut der Hochschule, Bamberg

ERICH SCHMID

Eingegangen am 22. November 1956

*) Es ist hier vorausgesetzt, daß die gemessenen Frequenzen bereits in Symmetrieklassen (gekennzeichnet durch den Index i) eingeteilt und bezüglich des Index k ihrer Größe nach geordnet sind.

Untersuchung der auswählenden Solvatation mit Hilfe von Schallgeschwindigkeits- und Kompressibilitätsmessungen

In verschiedenen konzentrierten wäßrigen Salzlösungen wurden bei Zugabe von Harnstoff interessante Eigentümlichkeiten des Dampfdruckverlaufes[1),2a)] beobachtet. Wird eine gewisse Konzentration der Ausgangslösung überschritten, so bewirkt die Zugabe von Harnstoff keine Dampfdruckerniedrigung, sondern eine Dampfdruckerhöhung; der Dampfdruck steigt mit wachsender Harnstoffkonzentration bis zu einem Maximum an und fällt danach wieder ab. Dieser „antiraoultsche Effekt" hängt wahrscheinlich mit der auswählenden Solvatation zusammen und läßt sich mit Hilfe bekannter Theorien der Salzeffekte schwer deuten[2b),3)], *).

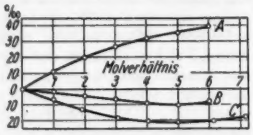


Fig. 1. Schallgeschwindigkeitsänderungen in %, aufgetragen über den Molverhältnissen

$CO(CH_2)_2 : CaCl_2$.

A 20 Gewichtsprozente $CaCl_2$ (etwa 2,1 Mol/Liter). *B* 35 Gewichtsprozente $CaCl_2$ (etwa 4,2 Mol/Liter). *C* 39,2 Gewichtsprozente $CaCl_2$ (etwa 4,9 Mol/Liter)

Wir haben nun in diesem Zusammenhang die Schallgeschwindigkeit und die adiabatische Kompressibilität dieser Systeme untersucht und bei wäßrigen Calciumchloridlösungen mit Harnstoffzugabe analoge Effekte wie beim Verlauf des Dampfdruckes gefunden. Hierzu wurden die Schallgeschwindigkeiten bei 2,4 MHz und 25° C auf optischem Wege nach der Methode der „sekundären Interferenzen"[4)] gemessen. Jeweils nach der Messung der Schallgeschwindigkeit wurde an der gleichen Lösung pyknometrisch die Dichte ermittelt und aus der Dichte (ϱ) und der Schallgeschwindigkeit (v) die adiabatische Kompressibilität ($\varkappa$) berechnet. Die relativen Fehler sind für $v < 0{,}04\,\%$, für $\varrho < 0{,}02\,\%$ und für $\varkappa < 0{,}1\,\%$. Die Ergebnisse sind in den beiden Diagrammen dargestellt, in denen die Änderungen von v und $\varkappa$ in ‰, bezogen auf die entsprechenden Werte der Ausgangslösungen, über dem Molverhältnis $CO(NH_2)_2 : CaCl_2$ aufgetragen sind (Fig. 1 u. 2). Bei einer 20%igen Lösung bewirkt die Zugabe von Harnstoff einen Anstieg von v und eine Abnahme von $\varkappa$. Dagegen zeigt sich bei der 35%igen und der 40%igen Ausgangslösung bei Zufügen von Harnstoff eine Abnahme von v und nach Durchlaufen eines Minimums wieder eine geringe Zunahme, wobei sich die Minima für wachsende Konzentration der Ausgangslösungen zu höheren Molverhältnissen $CO(CH_2)_2 : CaCl_2$ hin verschieben, ebenso ist der Abfall bei höheren Konzentrationen der Ausgangslösungen steiler. Die Kompressibilität verhält sich entsprechend, indem sie zunächst zunimmt, ein Maximum durchläuft und dann wieder

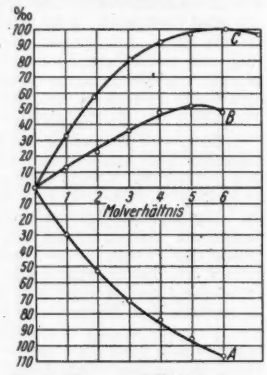


Fig. 2. Kompressibilitätsänderungen in %, aufgetragen über den Molverhältnissen $CO(CH_2)_2 : CaCl_2$. (Konzentrationen der Ausgangslösungen wie Fig. 1)

leicht abnimmt. Die Verschiebung der Extremwerte wurde auch bei der Untersuchung der Dampfspannung festgestellt.

Die oben angeführten Ergebnisse wären ähnlich wie der Verlauf des Dampfdruckes in ternären $CaCl_2$, $CO(NH_2)_2$-Lösungen zu deuten[2b)], [3)]. Die zugegebenen Harnstoffmolekeln sind entweder frei in der Lösung, oder sie verdrängen aus den Solvathüllen der Ionen eine Anzahl von Wassermolekeln. Bei höheren Ausgangskonzentrationen der Salzlösungen ist zu erwarten, daß der letztere Effekt überwiegt und die Zugabe von Harnstoff die adiabatische Kompressibilität erhöht. Das Auftreten der Maxima der Kompressibilität wäre dann als ein Sättigungseffekt der Solvathüllen zu deuten. Bei verdünnteren Ausgangslösungen überwiegt der Einfluß der freien Harnstoffmolekeln in der Lösung und bedingt eine stetige Erhöhung der Schallgeschwindigkeit bzw. Abnahme der Kompressibilität.

Schallgeschwindigkeits- und Kompressibilitätsmessungen können hiernach wertvolle Beiträge für die Untersuchung der auswählenden Solvatation liefern. Detaillierte Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

Die Messungen wurden im Institut für theoretische Physik der Universität Rostock durchgeführt. Dem Direktor des Institutes, Herrn Professor Dr. FALKENHAGEN, möchten wir für sein förderndes Interesse und die freundliche Überlassung der Mittel des Institutes herzlichst danken.

Institut für Chemische Synthese, Tarnów (Polen)

Institut für Theoretische Physik der Universität, Rostock

B. BARANOWSKI, H. P. JACOB und M. SARNOWSKI

Eingegangen am 9. November 1956

*) Es soll versucht werden, in Zusammenarbeit mit H. FALKENHAGEN und Mitarbeitern diese Effekte statistisch zu behandeln.

1) SARNOWSKI, M., u. J. ZYGADLO: Przem. Chem. 9, 608 (1953), 11, 422 (1955).

2) SARNOWSKI, M., B. BARANOWSKI u. J. ZYGADLO: a) Bull. Pol. Acad. Sci., Kl. III 3, 453 (1955). — b) Przem. Chem. 11, 425 (1955). Bull. Pol. Acad. Sci., Kl. III 3, 457 (1955).

3) SARNOWSKI, M., u. B. BARANOWSKI: Proc. of the Electrochemical Conference, Warsaw, 1955.

4) FALKENHAGEN, H., u. CH. BACHEM: Z. Elektrochem. 41, 570 (1935). — BACHEM, CH.: Z. Physik 101, 541 (1936).

Die Atomverteilung in festem amorphem und flüssigem Selen

Nach FROHNMEYER, RICHTER und SCHMELZER[1)] unterscheidet sich die Streukurve von flüssigem Se am Schmelzpunkt und einige zehn Grade darüber nur geringfügig von der des glasigen Zustandes; in beiden Fällen zeigt sie praktisch dieselben drei verbreiterten Interferenzringe. Umfangreiche Untersuchungen über die Atomanordnung in festem amorphem (glasigem) und flüssigem Se im Temperaturbereiche von $t = -180$ bis $+425°$ C haben ergeben, daß bei tiefen Temperaturen in kleinsten Bezirken eine Schichtbildung aus gefalteten Se_6-Ringen vorliegt [vgl. GRIMMINGER, GRÜNINGER und RICHTER[2)]]. Im amorphen Se von Zimmertemperatur sind nach RICHTER, KULCKE und SPECHT[3)] neben diesen Se_6-Ringen kleinste Bereiche einer gitterähnlichen Struktur vorhanden, die bei vergrößertem Kettenabstand die gleiche Schichtbildung wie das Se-Gitter zeigt. Der kürzeste Ketten- und Schichtabstand beträgt hier $r_{K1} = 3{,}80$ Å, d.h., das betrachtete Kettenmodell läßt sich als eine Aufweitung des normalen Se-Gitters ($r_{K1} = 3{,}46$ Å) deuten. Nach neuen Untersuchungen mit Cu K_α-, Mo K_α- und Ag K_α-Strahlung ist diese Aufweitung offensichtlich auf die Schichtabstände zu beschränken, da die Atomabstände des aufgeweiteten Kettenmodells für sich allein nicht zu beobachten sind, sondern stets im Verein mit denen der Einzelschicht*) bzw. des normalen Se-Gitters auftreten. Es liegt daher der Gedanke nahe, im amorphen Se neben den Se_6-Ringen mit gegenseitiger Bindung auch Se-Schichten wie im hexagonalen Gitter, aber mit vergrößertem Schichtabstand ($r_{K1} = 3{,}80$ Å) anzunehmen. Ein Nebeneinander von normaler und aufgeweiteter Se-Gitterstruktur führt zwar zu denselben Atomabständen wie das obige Schichtmodell, doch scheint eine solche gemischte Phase auf Grund der beobachteten Atomzahlen — nur in diesem Punkte unterscheiden sich die beiden Modelle — weniger wahrscheinlich. Neben den beiden Strukturen: Se_6-Ringe und Schichtstruktur mit $r_{K1} = 3{,}80$ Å sind im amorphen Se, wie besonders Aufdampfschichten bei Impulsbedampfung zeigen, auch kleinste Bereiche des normalen hexagonalen Se-Gitters vorhanden. Diese dritte Komponente ist um so stärker vertreten, je höher die Temperatur des Präparatträgers ist. Im amorphen Se von Zimmertemperatur liegt also eine gemischte Phase aus zwei, eventuell drei Komponenten vor. Die Ausdehnung der einzelnen Bereiche ist jeweils nicht größer als 10 Å. Allein amorphe Se-Schichten, welche bei tiefer Temperatur hergestellt wurden, besitzen eine einheitliche Struktur. Beim Erwärmen auf Zimmertemperatur ändert sich ihre Struktur kaum. Diese Schichten sind für Untersuchungen in der Halbleiterphysik sehr geeignet.

In Fig. 1 (obere Kurve) ist die radiale Atomverteilung für ein amorphes Se-Präparat von Zimmertemperatur wiedergegeben. Die eingezeichneten Striche mit Querbalken bzw. Pfeile markieren die kürzesten Atomabstände innerhalb der Einzelschicht des Se-Gitters bzw. die von Schicht zu Schicht im aufgeweiteten Modell. Die untere Kurve der Fig. 1 stellt die Atomverteilung im aufgeschmolzenen Se von $t = 270°$ C dar. Man sieht, daß in flüssigem Se praktisch die gleiche Schichtbildung**) und Anordnung wie im festen Zustande vorliegt [Se-Schichten des Gitters im Abstande $r_{K1} = 3{,}80$ Å und Se_6-Ringe***)], nur ist jetzt die Ordnung auf etwas kleinere Bereiche (≈ 5 Å) beschränkt. Flüssiges Se von 420° C liefert in der Verteilungskurve nur noch zwei deutliche Maxima, allerdings sind diese beträchtlich abgeflacht und verbreitert. Aus dem Anstieg und der Form des zweiten Maximums ist zu schließen, daß selbst jetzt noch letzte Reste der Schichtstruktur des festen Zustandes vorhanden sind. Das Nebeneinander der zwei bis drei verschiedenen Ordnungszustände (Se_6-Ringe, Schichtstruktur mit $r_{K1} = 3{,}80$ Å, eventuell normales Se-Gitter) in rasch erstarrtem Se erklärt vielleicht die Tatsache, daß die Züchtung von Se-Einkristallen aus der Schmelze bisher nicht gelungen ist. Durch die neuerliche Berechnung[4)] der Atomverteilungskurven und ihren Vergleich mit dem Experiment kann das obige Ergebnis noch weiter fundiert und gesichert werden.

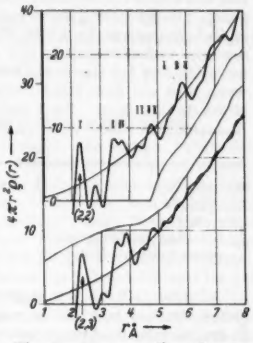


Fig. 1. Atomverteilungskurven von festem amorphem und flüssigem Selen

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sagen wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen besten Dank.

Röntgeninstitut der Technischen Hochschule, Stuttgart

H. RICHTER und F. HERRE

Eingegangen am 19. September 1956

*) Die Einzelschicht liefert bereits sämtliche Atomabstände des Se-Gitters.

**) Die Schichtbildung scheint ganz allgemein ein Wesenszug des festen amorphen Körpers zu sein.

***) Die Schichtstruktur aus Se_6-Ringen liefert neben den ersten beiden Maxima noch ein weiteres ausgeprägtes Maximum bei $r \approx 5{,}75$ Å, in Fig. 1 durch Doppelpfeil ↕ markiert.

1) FROHNMEYER, G., H. RICHTER u. G. SCHMELZER: Z. Metallkunde 46, 689 (1955).

2) GRIMMINGER, H., H. GRÜNINGER u. H. RICHTER: Naturwiss. 42, 256 (1955). — Vgl. auch HOWE, J. D., u. K. LARK-HOROVITZ: Amer. Phys. Soc. 11, 13 (1936); 51, 380 (1937).

3) RICHTER, H., W. KULCKE u. H. SPECHT: Z. Naturforsch. 7a, 511 (1952).

4) BREITLING, G., F. HERRE u. H. RICHTER: Naturwiss. 42, 151 (1955). — RICHTER, H., G. BREITLING u. F. HERRE: Z. angew. Phys. 8, 433 (1956).

Magnetisches Verhalten des Methämoglobins bei Entwässerung und Wiederaufnahme von H_2O

Die Vorstellungen über die Struktur wasserfreien Hämoglobins, die insbesondere HAUROWITZ[1)] aus dem spektralen Verhalten dünner Schichten bei der Entwässerung abgeleitet hat, sowie die Erfahrungen, die über „Schlüsselliganden" an Eisenporphyrinkomplexen vorliegen[2)], ließen vermuten, daß das Eisen im Anhydro-Hämoglobin im diamagnetischen Komplexbindungszustand vorliegt. Durch Ligandenwechsel an der 6. Koordinationsstelle (Globin-Stickstoff N_{Gl} statt H_2O) bildet sich ein diamagnetischer Durchdringungskomplex aus, wie er z. B. im Cytochrom *c* vorliegt. Gleiche Verhältnisse findet man nach KEILIN[3)] auch beim wasserfreien Methämoglobin (Mhb), wobei jedoch, da Fe^{+++} vorliegt, nach dem magnetischen Verhalten „kovalenter" Mhb-Verbindungen noch ein Paramagnetismus von etwa 2,2 BOHRschen Magnetonen zu erwarten

wäre. Bei der Entwässerung paramagnetischer Mhb-„Salze", wie z. B. Mhb-Fluorid, sollte sich dagegen keine Änderung des Paramagnetismus ergeben.

Wir haben mit einer neuen magnetischen Waage[4]) Messungen an über P_2O_5 entwässertem, gefriertrockenem Rinder-Mhb [hergestellt nach der „NaCl-Methode"[5])] durchgeführt und fanden, daß wasserfreies Mhb seinen Paramagnetismus bis auf den genannten Restbetrag verloren hat. Die Gramm-Suszeptibilität von Anhydro-Mhb beträgt $\chi_g = -0{,}63 \cdot 10^{-6}$ CGS-Einheiten (die pulverförmige Substanz wurde ins Meßröhrchen locker eingefüllt, nicht gepreßt). Berücksichtigt man den Rest-Paramagnetismus des Fe, so resultiert für den Eiweiß-Porphyrin-Anteil: $\chi_g = -0{,}77 \cdot 10^{-6}$. Interessant ist das magnetische Verhalten bei der Wiederaufnahme von H_2O (die mit einem Farbwechsel von rosarot zu dunkelbraun einhergeht). Die Änderung der Suszeptibilität des Mhb geht mit der H_2O-Aufnahme an Luft oder Wasserdampf keineswegs parallel, sondern außerordentlich viel langsamer vor sich und setzt merklich erst bei einem H_2O-Gehalt von etwa 10 Gew.-% ein, wenn also auf eine Häm-Einheit (MG 17000) über 100 H_2O-Molekeln kommen. Zum Beispiel fanden wir für die H_2O-Aufnahme in einer Wasserdampfatmosphäre:

Messung Nr.	1	2	3	4
Zeit (Tage)	1	7	9	12
Gew.-% H_2O	21,2	21,3	32,0	45,0
χ_g, berechnet auf eingewogenes Anhydro-Mhb	−0,47	−0,41	−0,15	+0,12

Würde für Eiweiß-H_2O-Mischungen das Additivitätsgesetz gelten, könnte aus den berechneten χ_g-Werten die Zahl der hydratisierten Fe-Atome direkt bestimmt werden (z. B. wären bei Messung Nr. 2 4%, bei Nr. 3 75% und bei Nr. 4 100% aller Fe-Atome hydratisiert). Diese Voraussetzung ist jedoch sicher nicht erfüllt. Für gelöste Trockensubstanz liegen die aus den Meßwerten unter Zugrundelegung der Additivität berechneten χ_g-Werte höher als die für Mhb mit $\mu_{Fe} = 5{,}8$ und $\chi_{g\,(\text{Eiweiß-Porphyrin})} = -0{,}77 \cdot 10^{-6}$ berechneten Werte, was auf eine Abnahme des Diamagnetismus des Globins infolge Strukturänderung durch H_2O-Aufnahme zurückgeführt werden könnte. Die Einstellung des Gleichgewichts der Reaktion

$$N_{Gl} \cdot \overset{\frown}{Fe^+} \cdot N_{Gl} + H_2O \rightarrow N_{Gl} \cdot \overset{\frown}{Fe^+} \cdot H_2O + N_{Gl}$$

wird durch die Geschwindigkeit des Aufbaus der Globin-Hydrat-Struktur bestimmt, die ihrerseits wieder von der Adsorptions- und Diffusionsgeschwindigkeit des H_2O und damit von der spezifischen Oberfläche des Globins und vom Wasserdampfdruck abhängig ist. Ein eingehenderes Studium der Kinetik könnte weitere Aufschlüsse über die Eiweiß-Struktur und die Lage der prosthetischen Gruppen geben. Aus unseren bisherigen Beobachtungen glauben wir schließen zu können, daß die neue $Fe^+ \cdot N_{Gl}$-Bindung wahrscheinlich intramolekular erfolgt und mit einem weitgehenden Umbau der Eiweiß-Molekel infolge Ausbildung einer schwer zugänglichen, cytochromähnlichen „Käfigstruktur" erfolgt. Weitere Hinweise könnten z. B. die Ermittlung der Reaktionsentropie der Bildung des $Fe^+ \cdot H_2O$-Komplexes und die Untersuchung der Kinetik des O_2-Bindungsvermögens des Anhydro-Hämoglobins geben.

Physikalisch-Chemisches Institut der Humboldt-Universität, Berlin

W. Haberditzl und R. Havemann

Eingegangen am 1. Dezember 1956

[1]) Haurowitz, F.: J. of Biol. Chem. 193, 442 (1951).
[2]) Haberditzl, W., u. R. Havemann: Chem. Technik 8, 419 (1956).
[3]) Keilin, D., u. E. F. Hartree: Nature [London] 170, 161 (1952).
[4]) Havemann, R., u. W. Haberditzl: Erscheint in „Experimentelle Technik der Physik".
[5]) Havemann, R.: Biochem. Z. 316, 138 (1943).

Messungen des C^{14}-Gehaltes von hartem Grundwasser

Bei dem Versuch, die Unstimmigkeiten[1]) zu klären, die bei C^{14}-Altersbestimmungen an fossilen Knochen auftreten, fiel uns auf, daß der C^{14}-Gehalt des Kalks von Knochen bisweilen unerwartet hoch war. Der Überschuß an C^{14} konnte nur aus dem Wasser im Boden stammen. Wir haben daraufhin den C^{14}-Gehalt im Grundwasser untersucht und gefunden, daß das Wasser in der Tat mehr C^{14} enthält, als zunächst den Erwartungen entsprach.

Nach der Reaktionsgleichung für die Bildung des Kalzium-Bikarbonats

$$CO_2 + H_2O + CaCO_3 \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

sollte nämlich der C^{14}-Gehalt in hartem Wasser etwa halb so groß sein wie in lebenden Organismen. Das CO_2 in der Reaktionsgleichung, welches die eine Hälfte des Kohlenstoffs liefert, ist Atmungskohlensäure von Mikroorganismen und Pflanzenwurzeln im Boden, hat also den C^{14}-Gehalt biogenen Kohlenstoffs. Die andere Hälfte des Kohlenstoffs im gebildeten Bikarbonat, die aus dem $CaCO_3$ (Kalkstein) stammt, ist dagegen praktisch C^{14}-frei (Halbwertszeit des $C^{14} = 5568 \pm 30$ Jahre); infolgedessen sollte der C^{14}-Gehalt des Kohlenstoffs im Reaktionsprodukt $Ca(HCO_3)_2$ halb so groß sein wie in biogenem Kohlenstoff.

Genau besehen ist der Vorgang aber etwas verwickelter; denn bekanntlich kann $Ca(HCO_3)_2$ nur bestehen, wenn ein Überschuß an gasförmigem CO_2 im Wasser gelöst ist (Gleichgewichts-CO_2). Wenn man dies berücksichtigt, wird der Anteil des biogenen Kohlenstoffs und damit der C^{14}-Gehalt im Wasser je nach dem Gehalt an Gleichgewichts-CO_2 höher als 50%.

Die von uns bisher durchgeführten acht C^{14}-Bestimmungen an hartem Grundwasser aus verschiedenen Pumpwerken im Umkreis Heidelbergs liefern indessen unerwartet noch höhere Werte für den C^{14}-Gehalt (Tabelle 1)[2]): In einem typischen

Tabelle 1. *Messungen des C^{14}-Gehaltes von hartem Grundwasser*

Nr.	Ort, Entfernung von Heidelberg	C^{14}-Gehalt*)
H/150	Pumpwerk Osterburken, 54 km O . . .	73,5 ± 0,8
H/151	Unterschefflenz, Kreuzwiesenquelle, 43 km O	78,0 ± 1,2
H/152	Mosbach, Pumpwerk Schwimmbad, 34 km OSO	75,6 ± 0,7
H/153	Eberbach, Aubrunnen, 23 km ONO . .	68,8 ± 2,0
H/154	Großwasserwerk Mannheim-Rheinau, 13 km WNW	84,3 ± 1,0
H/130	Heidelberg-Handschuhsheim, Pumpwerk	84,9 ± 0,75
H/149	Quellfassung oberhalb	86,7 ± 1,4
H/134	Leimen, 6 km S	87,0 ± 1,7

*) % des C^{14}-Gehaltes von Pflanzen aus der Gegenwart.

Die Entnahme der Proben H/150 bis H/154 erfolgte im März 1956, von H/130 und H/134 im Januar 1956, von H/149 im Februar 1956.

Beispiel ergab sich statt des erwarteten Gehaltes von 60% ein solcher von 75%. Es sind also nicht 60% des Kohlenstoffs, wie man nach der chemischen Wasseranalyse auf Grund des Gehaltes an $Ca(HCO_3)_2$ und gelöstem CO_2 erwartet hätte, sondern 75% des Kohlenstoffs im Wasser biogenen Ursprungs.

Die Ursache für diesen überraschenden Tatbestand haben wir vor allem im Isotopenaustausch zwischen dem in den Hohlräumen des Bodens gasförmig enthaltenen Kohlenstoff (CO_2) und dem im Wasser gelösten (CO_2, HCO_3^-) zu suchen. Der im Wasser gelöste Kohlenstoff liegt als gelöstes CO_2 und als HCO_3^- vor, die Isotopenzusammensetzung ist jedoch innerhalb der Lösung praktisch einheitlich; in dem oben gewählten Beispiel ist der Kohlenstoff z. B. zunächst zu 60% biogen. Der Austausch über die Flüssigkeitsoberfläche in den Gasraum, der im Boden 100% biogenes Atmungskohlendioxyd enthält, schafft mit der Zeit einen Ausgleich; er macht das Wasser C^{14}-reicher und das im Überschuß in die Atmosphäre entweichende Atmungs-CO_2 C^{14}-ärmer. Erleichtert wird dieser Austausch dadurch, daß in den oberen Bodenschichten die Grenzfläche Gas—Flüssigkeit, über die der Austausch erfolgen muß, sehr groß ist; denn das Wasser haftet an den Bodenteilchen und ist von vielen kleinen gasgefüllten Hohlräumen durchsetzt. Je länger das Wasser braucht, bis es den Grundwasserspiegel erreicht, desto weiter geht der Austausch und desto höher ist der C^{14}-Gehalt.

Noch auf eine zweite Art kann der C^{14}-Gehalt des Wassers erhöht werden, nämlich wenn der vom Wasser aufgelöste Kalk erst vor relativ kurzer Zeit abgelagert wurde und nicht, wie oben vorausgesetzt, C^{14}-frei ist. Man darf annehmen, daß tatsächlich beträchtliche Mengen Kalk in ständigem Wechsel abgeschieden und bald darauf wieder aufgelöst werden, denn sowohl Wassergehalt als auch CO_2-Partialdruck sind im Boden größeren Schwankungen unterworfen, und damit schwankt auch die Menge des Kalks, die in Lösung gehen bzw. in Lösung gehalten werden kann. Gleich welcher Austauschprozeß für

den überhöhten C^{14}-Gehalt des Wassers im Boden verantwortlich ist, in jedem Fall muß dem gasförmigen CO_2, welches dem Boden entweicht, im Gleichgewicht dieselbe Menge „totes" CO_2 beigemischt sein, die das Grundwasser an „lebendem" zu viel enthält. Einige zur Kontrolle ausgeführte Messungen [1]) an auf Kalkboden gewachsenen Pflanzen reichten jedoch nicht aus, experimentell zu beweisen, daß deren C^{14}-Gehalt geringer als normal ist. Eine grobe Abschätzung des Verhältnisses der gesamten CO_2-Menge, die das Grundwasser wegführt, zu der Menge, die unmittelbar in die Luft entweicht, läßt auch tatsächlich nur einen kleinen Effekt erwarten. Der Teil des Boden-CO_2, der unmittelbar in die Atmosphäre entweicht, überwiegt sehr stark, so daß die Menge toten CO_2, die ihm infolge des Austausches beigemischt ist, nur eine geringe Verdünnung des C^{14}-Gehaltes bewirkt, während die gleiche Menge biogenen CO_2, die durch den Austausch dem Wasser zugeführt wird, dessen C^{14}-Gehalt stark verschiebt.

Die Meßergebnisse lassen den eingangs erwähnten hohen C^{14}-Gehalt im Kalk fossiler Knochen besser verstehen. Der Vergleich des anomalen C^{14}-Gehaltes lebender Wasserpflanzen aus kalkhaltigen Gewässern mit dem C^{14}-Gehalt des Grundwassers erlaubt es, festzustellen, wie rasch der CO_2-Austausch zwischen dem Wasser und der Atmosphäre vor sich geht. Es dürften aber auch weitere für die Geochemie, Geologie und Limnologie interessante Schlüsse möglich sein. Dazu sind weitere C^{14}-Bestimmungen ähnlicher Art nötig. Wir wollten daher unsere bisherigen Ergebnisse zur Diskussion stellen.

Die Untersuchungen wurden mit Hilfe von Mitteln der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Heidelberger Akademie der Wissenschaften durchgeführt.

Herrn Professor Dr. E. BECKSMANN, Geologisches Landesamt, Heidelberg, danke ich für wertvolle Diskussionen über geologische Fragen und tatkräftige Unterstützung bei der Beschaffung der Proben; auch den Verwaltungen der Wasserwerke sei für ihr Entgegenkommen bei der Probenentnahme gedankt.

Heidelberg, II. Physikalisches Institut der Universität, C^{14}-Labor

K. O. MÜNNICH

Eingegangen am 5. Dezember 1956

[1]) MÜNNICH, K. O.: Datierungsliste. Science [Lancaster, Pa.] (im Druck).

[2]) Ein ausführlicher Bericht über die bisher ausgeführten Messungen wird in den Sitzungsberichten der Heidelberger Akademie der Wissenschaften veröffentlicht.

Zur Kristallstruktur des Li_2GeO_3 und $LiGa_5O_8$

Bei der Umsetzung von LiF mit GeO_2 im Verhältnis 2:1 bei 1000° C an der Luft wurde die Verbindung Li_2GeO_3 in Form gut ausgebildeter nadelförmiger Kristalle erhalten. Der Ersatz des Fluors durch Sauerstoff ist auf die Hydrolyse des Fluorids durch die Einwirkung der Luftfeuchtigkeit zurückzuführen, vgl. auch SCHMITZ-DUMONT und Mitarbeiter[1]). Die Pulverdiagramme des Li_2GeO_3 ließen sich tetragonal und hexagonal indizieren, Drehkristall-, Goniometeraufnahmen nach SCHIEBOLD-SAUTER sowie LAUE-Aufnahmen ergaben jedoch eine orthorhombische Symmetrie. Die Gitterkonstanten und Dichten sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die verschiedenen Indizierungsmöglichkeiten hängen mit dem charakteristischen Achsenverhältnis $a/b = \sqrt{3} = \mathrm{tg}\ 60°$ zusammen. Die Auslöschungsgesetze sowie piezoelektrische Eigenschaften der Verbindung ließen auf eine Struktur der Raumgruppe C_{2v}^{12}-$Cmc2_1$ schließen, in der auch das Na_2GeO_3[2]) und Li_2SiO_3[3]) kristallisieren. Mit den für das Na_2GeO_3 angegebenen Punktlagen und Parameterwerten ergibt sich auch beim Li_2GeO_3 eine so gute Übereinstimmung der danach berechneten Intensitäten mit den gefundenen, daß für die Lithiumverbindung mit großer Wahrscheinlichkeit die gleiche Struktur anzunehmen ist wie für die Natriumverbindung. Die Pulveraufnahmen lassen auch auf eine Isotypie des Li_2GeO_3 zum Li_2SiO_3 schließen, das sich unter gleichen Bedingungen aus LiF und SiO_2 herstellen läßt.

Tabelle 1. *Gitterkonstanten und Dichten des Li_2GeO_3*

Elementarzelle	a kX	b kX	c kX	a/b, c/a	Z	d_R	$d_4^{25°}$
Orthorhombische . .	$9{,}60_6$	$5{,}54_6$	$4{,}80_5$	$1{,}73_2$	4	$3{,}51_6$	3,40
Hexagonale	$5{,}54_0$	—	$4{,}80_5$	$0{,}86_7$	2	$3{,}51_6$	3,40
Tetragonale	$4{,}80_5$	—	$2{,}77_4$	$0{,}57_7$	1	$3{,}51_6$	3,40

Bei der Umsetzung von LiF mit Ga_2O_3, ebenfalls unter den gleichen Bedingungen, wurde die Verbindung $LiGa_5O_8$ erhalten. Sie kristallisiert wie die bereits bekannte Aluminium- und Eisenverbindung in dem inversen Spinelltyp mit Gallium in den Tetraeder- und Lithium in den Oktaederlücken des Sauerstoffgitters. Die röntgenographischen Daten sind: $a = 8{,}21$ kX; $d_R = 5{,}803$ g/cm³; $d_4^{25°} = 5{,}78$ g/cm³.

Institut für Anorganische Chemie der Universität, Kiel

HARRY HAHN und ULLRICH THEUNE[4])

Eingegangen am 28. November 1956

[1]) SCHMITZ-DUMONT, O., u. P. OPGENHOFF: Z. anorg. allg. Chem. 268, 57 (1952). — SCHMITZ-DUMONT, O., u. I. HECKMANN: Z. anorg. allg. Chem. 268, 286 (1952).

[2]) GINETTI, Y.: Bull. Soc. chim. Belgique 63, 460 (1954).

[3]) DONNAY, G., u. J. D. H. DONNAY: Amer. Mineralogist 38, 163 (1953).

[4]) THEUNE, U.: Diss. Kiel 1956.

Über die sauren Sulfite des Rubidiums und Cäsiums

Während aus wäßrigen Lösungen der sauren Sulfite des Natriums und Kaliums bei Zimmertemperatur eindeutig wasserfreie Disulfite ($Na_2S_2O_5$ und $K_2S_2O_5$) auskristallisieren[1]), werden bei den entsprechenden Salzen des Rubidiums und Cäsiums nach der bisherigen Literatur[2]) auch Hydrogensulfite $RbHSO_3$ und $CsHSO_3$ diskutiert. Unsere Versuche ergaben folgendes: Leitet man in analoger Weise wie bei der Darstellung des Natrium- und Kaliumdisulfits Schwefeldioxyd bis zur Sättigung in etwa 50%ige Lösungen von Rb_2CO_3 und Cs_2CO_3, so erhält man nach dem Abkühlen auf 20° C stets wasserhaltige Salze. Die Analyse der Präparate ergab in beiden Fällen die Zusammensetzung $Me_2^IO \cdot 2\ SO_2 \cdot H_2O$:

Tabelle 1

	Gehalt*)	H_2O ber.	H_2O gef.
Rb-Salz	99,98 %	5,41 %	5,70 %
Cs-Salz	99,76 %	4,21 %	4,31 %

*) Jodometrisch bestimmter Gehalt, bezogen auf $Me_2^IO \cdot 2\ SO_2 \cdot H_2O$.

Danach liegen entweder die Disulfit-Monohydrate $Me_2^IS_2O_5 \cdot H_2O$ oder aber die echten Hydrogensulfite Me^IHSO_3 vor. Eine Entscheidung hierüber war durch die Aufnahme der RAMAN-Spektren der festen Salze möglich. Es wurden unter anderem kräftige Frequenzen bei 2615 cm⁻¹ (Rb-Salz) und 2571 cm⁻¹ (Cs-Salz) aufgefunden, die der SH-Schwingung zuzuordnen sind[3]), [4a]). Dagegen traten weder die Frequenzen des $S_2O_5^{2-}$-Ions[4b]) noch die für Salzhydrate unbedingt zu erwartenden Hydroxylschwingungen des Kristallwassers[5]) auf. Da weiterhin die SH-Schwingung nur von einem Ion HSO_3^- herrühren kann[4a]), ist der Schluß zulässig, daß die sauren Sulfite des Rubidiums und Cäsiums im Gegensatz zu denen des Natriums und Kaliums aus wäßriger Lösung unter gewöhnlichen Umständen als Hydrogensulfite $RbHSO_3$ und $CsHSO_3$ kristallisieren.

Die Aufnahme der Lösungsspektren der Rb- und Cs-Salze ergab indessen völlige Identität mit denen der Na- und K-Salze. Es liegt also in Lösung auch hier ein Gemisch von hauptsächlich $S_2O_5^{2-}$- und HSO_3^--Ionen mit einer SH-Bindung vor[4b]), die nach der Beziehung

$$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\ HSO_3^-$$

miteinander im Gleichgewicht stehen. Die HSO_3^--Ionen müssen demnach beim Lösen der Salze in Wasser eine teilweise Dehydratation zu $S_2O_5^{2-}$-Ionen erfahren. Obwohl auf den ersten Blick schwer verständlich, wird man doch ein solches Verhalten der Salze erwarten müssen, da wegen der sicher praktisch vollständigen Abdissoziation der Alkalikationen in *allen* Fällen keine verschiedenen Anionengleichgewichte herrschen können. Man wird aber dem $RbHSO_3$ und $CsHSO_3$, im Gegensatz zum Na- und K-Salz, ein kleineres Löslichkeitsprodukt und eine leichtere Einlagerung in ein Kristallgitter zuschreiben müssen als dem $Rb_2S_2O_5$ und $Cs_2S_2O_5$, bzw. es sind die Basen RbOH und CsOH, da sie stärker als NaOH und KOH sind, bereits mit der schwachen Säure H_2SO_3 zur Salzbildung befähigt, während NaOH und KOH nur mit der stärkeren Säure $H_2S_2O_5$ Salze bilden können und bei tieferen Temperaturen (geringere Hydrolyse) vielleicht erst echte Hydrogensulfite beständig

sind. Eine solche Betrachtungsweise scheint gerechtfertigt, da beim entsprechenden Lithiumsalz die Hydrolyse nach

$$S_2O_5^{2-} + H_2O \rightleftharpoons 2\,HSO_3^-$$

$$HSO_3^- + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_3 + OH^-$$

$$H_2SO_3 \rightleftharpoons SO_2 + H_2O; \quad OH^- + HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$$

bzw. einfach

$$2\,HSO_3^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + SO_2 + H_2O$$

offenbar schon so groß ist, daß weder ein $Li_2S_2O_5$ noch ein $LiHSO_3$ aus wäßriger Lösung zu erhalten ist, sondern stets die sekundären Sulfite $Li_2SO_3 \cdot xH_2O$ auskristallisieren[6]). Daß beim K-Salz die Tendenz zur Hydrogensulfitbildung — entsprechend der Abstufung der Basizität der Alkalimetallhydroxyde — schon größer ist als beim Na-Salz, zeigt die Tatsache, daß sich aus $K_2S_2O_5$-Lösungen unterhalb $+4°$ C ein Salz der Bruttoformel $K_2S_2O_5 \cdot 2/3\,H_2O$ abscheidet, welches aber nach FOERSTER[1]) sowie auf Grund von RAMAN-spektroskopischen, röntgenographischen und tensieudiometrischen Untersuchungen[6]), [7]) wahrscheinlich als Doppelsalz der Zusammensetzung $K_2S_2O_5 \cdot 4\,KHSO_3$ aufzufassen ist.

Weitere Untersuchungen, insbesondere zur Aufklärung der Struktur der Salze, sind zur Zeit noch im Gange. Wir werden darüber an anderer Stelle berichten.

Institut für Anorganische und Anorganisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule, Dresden

A. SIMON und K. WALDMANN

Eingegangen am 24. November 1956

[1]) FOERSTER, F., A. BROSCHE u. CHR. NORBERG-SCHULZ: Z. physik. Chem. **110**, 435 (1924). Daselbst die ältere Literatur.

[2]) MORGAN, G.T., u. J.D.M. SMITH: J. Chem. Soc. [London] **119**, 1069 (1921). — CHABRIÉ, C.: C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **133**, 297 (1901). — GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 24, S. 207 bzw. Syst.-Nr. 25, S. 218.

[3]) KOHLRAUSCH, K.W.F.: RAMAN-Spektren, S. 211. Leipzig: Akademische Verlagsgesellschaft 1943.

[4]) SIMON, A., u. K. WALDMANN: Z. anorg. allg. Chem. **281**, a) 113, b) 135 (1955).

[5]) Siehe dazu z.B. THEIMER, O.: Mh. Chem. **81**, 301 (150).

[6]) WALDMANN, K.: Diss. Dresden 1954.

[7]) SCHMIDT, G.: Diplomarbeit, Dresden 1954.

Mitteilung über gemischte Metallorganocarbonyle

Unter Fortführung früherer Arbeiten[1]), die aus zeitbedingten Gründen (Zerstörung des Institutes) unterbrochen werden mußten, sehen wir uns genötigt, einige vorläufige Ergebnisse mitzuteilen, da sich eine kürzlich erschienene Vornotiz mit Vertretern der gleichen Substanzklasse befaßt[2]).

Bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3PbBr$ mit Calcium-eisencarbonyl-wasserstofflösung, konnte jetzt auch die Verbindung $[(C_6H_5)_2Pb{:}Fe(CO)_4]_2$, die ein Analogon zu den früher präparierten aliphatischen Organoblei-eisencarbonylen gleichen Formeltyps in der aromatischen Reihe darstellt, reproduzierbar isoliert werden. Die rote, gut kristallisierte Substanz ist im Vergleich zu den aliphatischen Verbindungen in indifferenten Medien erheblich schwerer löslich, jedoch reichte die Löslichkeit in Benzol noch aus, um an Hand von Molekulargewichtsbestimmungen ihren dimeren Charakter in diesem Lösungsmittel zu erweisen. Bei 152° Zersetzung.

Die Reaktion von $(C_6H_5)_3PbOH$ mit $Na[Co(CO)_4]$ lieferte eine gelbe petrolätherlösliche Verbindung der Zusammensetzung $(C_6H_5)_3Pb \cdot Co(CO)_4$, die wie die obige und die früher beschriebenen Organobleieisencarbonyle gleichfalls einen typischen Nichtelektrolytkomplex darstellt. Bei 98° ausgesprochene Zersetzung. Desgleichen erhält man bei der Umsetzung von $(C_6H_5)_3SnOH$ mit Calcium-eisencarbonyl-wasserstofflösung die Verbindung $[(C_6H_5)_3Sn]_2Fe(CO)_4$ in Form farbloser Kristalle, die sich ebenfalls leicht in Medien typisch organischer Natur lösen und bei 126 bis 130° zusammensintern.

Läßt man o-Phenanthrolin auf $[(C_6H_5)_3Pb]_2Fe(CO)_4$ in geeigneten Lösungsmitteln einwirken, so wird pro Mol Bistriphenylbleieisentetracarbonyl ein Mol CO entbunden. Dabei scheidet sich eine feinkristalline, ziegelrote Substanz aus.

Es wurden weiterhin die in Wasser löslichen Chromorganobasen der sog. Tetra- und Triphenylchromreihe mit wäßrigen Lösungen des Calciumsalzes vom Eisencarbonylwasserstoff und des Natriumsalzes vom Kobaltcarbonylwasserstoff umgesetzt. Dabei wurde beobachtet, daß in keinem Falle Komplexverbindungen von Nichtelektrolytcharakter erhalten wurden. Zwei verschiedene Reaktionswege wurden festgestellt: Vom Eisencarbonylwasserstoff werden die Chromphenylbasen zur Chrom(O)-Stufe reduziert, während sie mit Kobaltcarbonylwasserstoff entsprechende Carbonylate mit Salzcharakter in glatten Fällungsreaktionen geben.

Isolierte Substanzen: a) *bei Umsetzung mit* $Ca[HFe(CO)_4]_2$: $[(C_6H_5-C_6H_5)(C_6H_6)\,Cr^{\circ}]$, goldgelbe Blättchen, monomer löslich in Benzol; $[(C_6H_5-C_6H_5)_2\,Cr^{\circ}]$, orangegelbe Blättchen, monomer löslich in Benzol.

b) *Bei Umsetzung mit* $Na[Co(CO)_4]$: $[(C_6H_5C_6H_5)(C_6H_6)Cr] \cdot [Co(CO)_4]$, schwarze Kristalle, $F_p = 61°$, unlöslich in Wasser und Petroläther, orangegelb löslich in Aceton; $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr] \cdot [Co(CO)_4]$, schwarze Kristalle, $F_p = 84°$, unlöslich in Wasser und Petroläther, orangegelb löslich in Aceton.

Die beiden letzteren Verbindungen zeigen in Aceton die elektrische Leitfähigkeit binärer Elektrolyte (Vergleichssubstanz NaJ). Im Hochvakuum zersetzen sie sich in die sublimationsfähigen Chrom(O)-Verbindungen $[(C_6H_5C_6H_5)Cr \cdot (C_6H_6)]$ bzw. $[(C_6H_5C_6H_5)_2Cr]$, CO, Diphenyl und Benzol, bzw. nur Diphenyl und pyrophores Kobalt bzw. Chrom.

Zur Frage der Existenz weiterer gemischter Metallorganocarbonyle kann vorläufig bemerkt werden, daß die Umsetzung von $(C_2H_5)_3SnOH$ mit Calcium-eisencarbonyl-wasserstofflösung sowie die Reaktionen von $(C_2H_5)_3PbOH$, $(C_6H_{11})_3PbOH$, $(C_2H_5)_3SnOH$ und $(C_6H_5)_3SnOH$ mit Natrium-cobaltcarbonylwasserstofflösung ebenfalls zu petrol-ätherlöslichen Substanzen führen, die nach Maßgabe der qualitativen Analysen der angegebenen Verbindungsklasse zuzurechnen sind. Weitere im Gang befindliche Arbeiten sind der quantitativen Untersuchung dieser Substanzen gewidmet.

Die Reaktion von $(C_6H_5)_3As(OH)_2$ mit Salzen von Metallcarbonylwasserstoffen ist zur Zeit ebenfalls Gegenstand unserer Untersuchungen.

Jena, Institut für Anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität

FR. HEIN, P. KLEINERT und W. JEHN

Eingegangen am 12. Dezember 1956

[1]) HEIN, FR., u. H. POBLOTH: Z. anorg. allg. Chem. **248**, 84 (1941). — HEIN, FR., u. E. HEUSER: Z. anorg. allg. Chem. **249**, 293 (1942); **254**, 138 (1947); **255**, 125 (1948). — HEIN, FR., u. E. SCHEITER: Z. anorg. allg. Chem. **259**, 183 (1949).

[2]) HIEBER, W., u. R. BREU: Angew. Chem. **68**, 679 (1956).

The Vinyl Group in the Cleavage Series

It was of theoretical interest to us to determine the position of the vinyl group in the KHARASCH-type cleavage series for organo-metallic compounds. For this purpose cleavage product studies using the recently described alkyl- and arylvinyltin compounds[1]) were carried out. Compounds of the type $R_2Sn(CH{=}CH_2)_2$, where R was methyl, n-butyl and phenyl, were treated with one equivalent of iodine in refluxing ether solution, with hydrogen bromide at $-78°$ and with hydrogen chloride in chloroform solution at 50 to 60°. With dimethyl- and di-n-butyldivinyltin only vinyl cleavage was observed in these reactions. In each case the organotin product was identified (see Table 1) and the course of the cleavage reaction was followed in the case of HBr and HCl cleavage by absorbing the evolved ethylene in a solution of bromine in carbon tetrachloride. On the other hand, HBr cleavage of

Table 1. *Organotin Cleavage Products*

Compound	Boiling Range		Carbon, %		Hydrogen, %	
	°C	mm.	calcd.	found	calcd.	found
$(CH_3)_2ViSnI$.	57·5—59	5·2	15·87	16·08	3·00	3·01
$(CH_3)_2ViSnBr$	59—61	9·5	18·79	18·54	3·55	3·57
$(CH_3)_2ViSnCl$.	73—75	27	22·74	22·95	4·29	4·36
$n\text{-}Bu_2ViSnI$.	108·5—109·8	1·75	31·04	31·30	5·47	5·34
$n\text{-}Bu_2ViSnBr$.	96	0·55	35·34	35·51	6·23	6·37
$n\text{-}Bu_2ViSnCl$.	82—83	0·6	40·75	40·60	7·17	7·19

diphenyldivinyltin gave a 100% yield of benzene, while iodine cleavage resulted in an 88% yield of iodobenzene. The isolation of the organotin cleavage products, phenyldivinyltin bromide and iodide, could not be effected in the latter cases because of a thermal redistribution reaction that proceeded in the sense:

$$3\,\Phi(CH_2{=}CH)_2SnI \rightarrow 2\,(CH_2{=}CH)_3SnI + \Phi_3SnI$$

on attempted distillation.

The results of these studies show that the position of the vinyl group in the cleavage series is:

$$\Phi > CH_2{=}CH > CH_3 > C_2H_5 > n\text{-}C_3H_7 > n\text{-}C_4H_9.$$

A detailed explanation of the position of the vinyl group can only be given when kinetic studies now in progress have been completed. The results of this study are, however, in harmony with a recent statement of WINSTEIN and TRAYLOR[2]) that the rates of electrophilic substitution on carbon will fall off as attack is on (a) an aromatic or vinyl carbon atom, and (b) a saturated carbon atom.

Similar preferential cleavage of the vinyl group from alkylvinyltin compounds, such as $Et_3SnCH{=}CH_2$ and $n\text{-}Bu_2Sn(CH{=}CH_2)_2$, was observed with organic acids, mercaptans, mercuric halides and the trihalides of arsenic, antimony and bismuth. These cleavage reactions are thus a valuable preparative method for the vinyl derivatives of other metals.

A complete account of this work will be given at a later date.

Mallinckrodt Laboratory, Harvard University, Cambridge 38, Massachusetts, U.S.A.

DIETMAR SEYFERTH

Eingegangen am 5. Dezember 1956

[1]) SEYFERTH, D., and F. G. A. STONE: J. Amer. Chem. Soc. (in press).
[2]) WINSTEIN, S., and T. G. TRAYLOR: J. Amer. Chem. Soc. 77, 3747 (1955).

Über den Einfluß des SO_4'' bei der Papierchromatographie von Histidin und Lysin

Bei der papierchromatographischen Bestimmung des Histidins wird bekanntlich mit reinem Histidin im sog. PARTRIDGE-Gemisch (n-Butanol/Eisessig/Wasser 4:1:5) nach Anfärbung mit dem PAULYschen Diazoreagenz[1]) ein scharfer Histidinfleck mit dem R_f-Wert von 0,19 erhalten, bei der Chromatographie von unvorbehandeltem Harn dagegen nur eine breite verwaschene Zone, die sich schlecht quantitativ auswerten läßt. Wir finden jetzt, daß in einem Lösungsmittelgemisch n-Butanol/Eisessig/Wasser im Verhältnis 4:1:2 (wobei keine Entmischung wie beim PARTRIDGE-Gemisch eintritt) auf Schleicher & Schüll-Papier Nr. 2043b mit reinem Histidin ebenfalls eine einzelne scharfe Bande mit dem R_f-Wert von 0,21 auftritt, mit Harn dagegen *zwei* Streifen mit den R_f-Werten von 0,21 und 0,15. Die Untersuchung ergab, daß die Erniedrigung des R_f-Wertes auf 0,15 durch SO_4'' hervorgerufen wird, und zwar ist die Aufteilung der Banden von dem Verhältnis Histidin zu SO_4'' (zugesetzt als Na_2SO_4 oder H_2SO_4) abhängig. So tritt in einer Histidinlösung mit der achtfachen molaren Menge SO_4'' ausschließlich die niedere Bande auf, während diese bei der vierfachen Menge eben erst erkennbar ist. Da in normalem Harn das molare Verhältnis Histidin: SO_4'' etwa wie 1:5 ist, beobachtet man hier also diese Aufteilung. Aus Modellversuchen mit bekannten Lösungen ergibt sich, daß die Summe der beiden Banden bei der photoelektrischen Auswertung der Papierchromatogramme nach GRASSMANN und HANNIG[2]) bei 535 mμ stets der Gesamtmenge an Histidin entspricht. Das Verfahren gibt andererseits die Möglichkeit, SO_4''-Mengen von etwa 10γ papierchromatographisch zu bestimmen.

Den Effekt der R_f-Wert-Erniedrigung zeigen nur noch SeO_4'' im gleichen Umfang wie SO_4'', dagegen nicht andere untersuchte ein- bis dreiwertige anorganische und organische Säuren, auch nicht CrO_4''. Ebenso sind Schwefelsäureester, untersucht wurden Monoäthylschwefelsäure und Benzolsulfonsäure, unwirksam.

In anderen Lösungsmitteln, die die spezifische Histidinfärbung erlauben, wie Aceton/Wasser, Isopropanol/Wasser, Pyridin/Wasser und α-Picolin/Wasser, findet sich wie im PARTRIDGE-Gemisch stets nur *ein* breiter verwaschener Fleck für Histidin, auch in Gegenwart von SO_4'', also auch im unvorbehandelten Harn. Von 14 untersuchten Aminosäuren gibt nur noch das Lysin in Anwesenheit von SO_4'' im molaren Verhältnis von 1:2 bis 1:8 den Effekt der R_f-Wert-Erniedrigung von 0,22 auf 0,19, Arginin dagegen nicht. Im Gegensatz zu LANDUA, FUERST und AWAPARA[3]) sowie ARONOFF[4]), die einen Einfluß des p_H-Wertes auf den R_f-Wert des Lysins finden, erfolgt in unseren Versuchen durch Veränderung der $[H^+]$ keine Erniedrigung des R_f-Wertes. Wie Histidin und Lysin verhält sich auch Histamin, nicht Imidazol.

Bei der quantitativen photoelektrischen Auswertung der Harn-Papierchromatogramme findet sich die aus der Literatur bekannte Tagesausscheidung von etwa 200 bis 400 mg Histidin in der Summe der beiden „Fraktionen", wobei die Menge des mit erniedrigtem R_f-Wert gefundenen Histidins bei vorwiegend animalischer eiweiß- und SO_4''-reicher Kost größer ist als bei vegetarischer Diät.

Institut für Medizin und Biologie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Berlin-Buch, Arbeitsbereich Biochemie (Direktor: Prof. Dr. Dr. K. LOHMANN)

H. W. RAUTENBURG

Eingegangen am 28. November 1956

[1]) CRAMER, F.: Papierchromatographie. Weinheim (Bergstraße): Verlag Chemie 1953.
[2]) GRASSMANN, W., u. K. HANNIG: Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 290, 1 (1952).
[3]) LANDUA, A. J., R. FUERST u. J. AWAPARA: Analyt. Chem. 23, 162 (1951).
[4]) ARONOFF, S.: Science [Lancaster, Pa.] 110, 590 (1949).

On the Mechanism of Lignification. II *)

Although the details of the biogenesis of lignin are still unknown, there can be little doubt that it originates ultimately from the carbohydrates which are formed photosynthetically from atmospheric carbon dioxide. The problem of lignification may then be considered to be the elucidation of the identity of the ultimate carbohydrate precursor of lignin, together with the enzymic mechanisms and intermediate compounds formed, whereby this carbohydrate precursor is eventually converted into the aromatic polymer, lignin. The detection of p-hydroxybenzaldehyde[1]) among the oxidation products of several native and enzymically liberated lignins[2]) has necessitated a revision of some oft-quoted theories of the mechanism of lignification. Furthermore, shikimic acid[3]) is now regarded as a direct precursor of the aromatic rings of phenylalanine, tyrosine, tryptophane, p-aminobenzoic acid and of methyl p-methoxycinnamate[4]).

During the course of related investigations on the biogenesis of methyl p-methoxycinnamate by the mold *Lentinus lepideus*[5]), there were detected in the culture medium shikimic acid and five keto-acids, including p-hydroxyphenylpyruvic acid. p-Hydroxyphenylpyruvic acid-$C^{14}OOH$ was prepared by an azlactone synthesis[6]) employing p-hydroxybenzaldehyde and tagged acetyl glycine, which in turn was prepared by acetylation of glycine-1-C^{14} (Tracerlab, Inc., Boston, Mass.). The resulting azlactone of 4-acetoxy-α-acetamido cinnamic acid was hydrolyzed to 4-acetoxy-α-acetamido cinnamic acid, and this in turn was hydrolyzed by the standard method[6]) to p-hydroxyphenylpyruvic acid. M. p., 218—220°. Anal.: Calcd., C: 60·00%; H: 4·44%; Found, C: 59·44%; H: 4·53%.

76 Mg. of the tagged acid were diluted with 54 mg. of "cold" compound, and the mixture was dissolved in water. An equimolar amount of KH_2PO_4 was added, and the whole was brought to 50 ml. The solution was divided into six aliquots of 8·33 ml. each, which were placed in individual test tubes. The six uppermost leaves of a mature sugar cane plant (*Saccharum officinarum*) were cut about 15 cm. from their tips, and the cut ends of the leaves were rolled lengthwise and immersed into the solutions of the tagged acid. Cotton plugs were inserted in the tubes, and after the acid solutions had been completely absorbed, they were replaced with equal volumes of distilled water.

Table 1. *Comparison of Activities of p-Hydroxyphenylpyruvic Acid and $BaCO_3$ derived from Lignin*

	Activity	
	cpm./mg. C	Total cpm.
p-Hydroxyphenylpyruvic Acid . .	9123	750,230
$BaCO_3$.	246	533,662

Fifteen days after absorbing the tagged acid solutions, the plant was cut down, and the leaves were removed. The residual stalk was cut, air-dried, milled to 60 mesh and re-dried. Lignin was isolated from the powder by a standard method[7]), then subjected to a VAN SLYKE-FOLCH oxidation[8]) and the resulting $BaCO_3$ was collected and counted (Table 1).

From these data it may be concluded that p-hydroxyphenylpyruvic acid is an intermediate on the pathway between shikimic acid, derived from carbohydrates, and the lignin building stones[9]).

The process of lignification may now be formulated as follows: Carbohydrates are enzymically transformed *via* shikimic acid to a p-hydroxyphenylpropane unit such as p-hydroxyphenylpyruvic acid. Such a primary building stone then can undergo methoxylation to give a guaiacyl unit. In softwoods, the two aromatic building stones may form lignin by repeated condensations. Obviously, in hardwood lignins a syringyl type building stone is also required:

Carbon Dioxide → Carbohydrate (e.g., Glucose) → Shikimic Acid → p-Hydroxyphenylpyruvic Acid → Lignin Building Stones → Lignin.

In agreement with the findings of MASON and CRONYN[10]) the assumption of the formation of a dehydrogenation polymerisate (DHP) is pointless.

This study was supported by grants of the National Science Foundation, the U.S. Public Health Service and the U.S. Atomic Energy Commission.

Communication No. 318 from the Department of Organic Chemistry and Enzymology, Fordham University, New York 58, N.Y.

F.F. NORD, WALTER J. SCHUBERT and SAMUEL N. ACERBO

Eingegangen am 1. Dezember 1956

*) Dedicated to Professor K. FREUDENBERG on the occasion of his 70th birthday.

[1]) NORD, F.F., and G. DE STEVENS: Naturwiss. **39**, 479 (1952). — STEVENS, G. DE, and F.F. NORD: Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A. **39**, 80 (1953). — SCHUBERT, W. J., and F.F. NORD: Adv. in Enzymology **18**, in press (1957).

[2]) SCHUBERT, W. J.: Holz **12**, 373 (1954).

[3]) EBERHARDT, G., and W. J. SCHUBERT: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2835 (1956).

[4]) NORD, F.F., and J.C. VITUCCI: Arch. Biochem. **14**, 243 (1947); **15**, 465 (1947).

[5]) EBERHARDT, G., and F.F. NORD: Arch. Biochem. a. Biophys. **55**, 578 (1955). — EBERHARDT, G.: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2832 (1956).

[6]) SAUL, J.A., and V.M. TRIKOJUS: Biochemic. J. **42**, 80 (1948).

[7]) RITTER, G. J., R. M. SEBORG and R. L. MITCHELL: Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **4**, 202 (1932).

[8]) SLYKE, D. D. VAN, and J. FOLCH: J. of Biol. Chem. **136**, 509 (1940).

[9]) Compare: KURSANOW, A.L., Die Gerbstoffe der Teepflanze, in: Die Kulturpflanze, Beiheft 1, S. 29. Berlin: Akademie-Verlag 1956.

[10]) MASON, H.S., and M. CRONYN: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 491 (1955).

Über den Einfluß der Hydrolysedauer auf die Zusammensetzung der Proteinspaltprodukte

Von den in der Literatur besprochenen Hydrolysemethoden erscheint das auf Futtermittel direkt anwendbare Verfahren von DUSTIN gewisse Vorteile zu bieten[1]). Bei eigenen Untersuchungen wurden 150 mg Fischmehl mit 600 ml reinster 6*n* HCl 24, 48 und 72 Std lang am Rückflußkühler gekocht. Die dabei entstehende Menge an Huminstoffen war außerordentlich gering. Die quantitative Bestimmung der Aminosäuren erfolgte nach dem Verfahren von MOORE und STEIN an 100 cm Dowex 50 × 12 < 400 mesh-Säulen bzw. an 15 cm Kolonnen, die mit Amberlite IR 120 (XE-69) gefüllt waren[2]).

Die Unvollständigkeit der 24 Std-Hydrolyse zeigte sich im Auftreten von kleinen „Extragipfeln" bzw. durch die Asymmetrie von Aminosäurepositionen. Diese lagen auf der Eluierungskurve vornehmlich im Bereich zwischen Valin und Tyrosin. Mit zunehmender Hydrolysedauer verschwanden diese Erscheinungen. Bei 72 Std-Hydrolysaten fanden sich nur noch symmetrische Aminosäuregipfel; auch blieb dann die Basislinie einheitlich. Eine quantitative Bestimmung der Peptide, die vor allem in den 24 Std-Hydrolysaten auftraten, war nicht möglich, da viele Peptide im Vergleich zu freien Aminosäuren nur eine geringe Farbausbeute mit Ninhydrin liefern. Auch konnten entsprechende Referenzsubstanzen nicht beschafft werden. Die Anwesenheit von Peptiden und die dadurch „gezackte" Grundlinie führen bei der Berechnung der Aminosäuregehalte zu beträchtlichen Fehlern. Besonders groß werden diese Schwierigkeiten, wenn freie Aminosäuren in geringen Mengen vorliegen; dies gilt besonders für Valin, Isoleuzin, Leuzin, Tyrosin und Phenylalanin, während die anderen Aminosäuren von diesen Einflüssen weniger betroffen werden.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß mit zunehmender Hydrolysedauer die Werte für Asparaginsäure, Isoleuzin, Leuzin und Phenylalanin steigen, während alle anderen Aminosäurewerte — mit Ausnahme des Glycins — fallen. Glycin nimmt offenbar eine Sonderstellung ein. Vielleicht bildet sich bis zu einer Hydrolysedauer von 48 Std Glycin aus Purinen[3a]), während bei einer Fortsetzung der Hydrolyse bis 72 Std die Zerstörung des Glycins stärker als die Neubildung ist.

Tabelle 1. *Aminosäuregehalte in %*

Dauer (Std)	24	48	72	Dauer (Std)	24	48	72
Asparaginsäure	7,25	7,52	7,65	Glycin	5,80	6,12	5,42
Threonin	3,72	3,56	3,48	Alanin	6,89	5,61	5,56
Serin	3,56	3,38	2,87	Valin	6,59	4,75	4,36
Glutaminsäure	11,35	10,17	9,27	Tyrosin	2,31	2,21	2,14
Methionin	1,99	1,87	1,18	Histidin	1,56	1,04	1,05
Isoleuzin	1,34	2,75	3,74	Lysin	4,79	4,33	4,04
Leuzin	4,12	5,12	6,53	Arginin	0,62	0,59	0,58
Phenylalanin	1,93	2,20	2,27				

Es läßt sich aus den Ergebnissen schließen, daß Asparaginsäure, Isoleuzin, Leuzin und Phenylalanin besonders fest im Peptidverband verankert sind und nur langsam durch kochende HCl in Freiheit gesetzt werden. Alle anderen Aminosäuren scheinen weniger fest gebunden zu sein. Sie haben offenbar eine geringere Stabilität gegen längere Einwirkung heißer HCl. Wie weit Umwandlungen von Aminosäuren unter dem Einfluß von Begleitstoffen im biologischen Material eintreten, konnte nicht geklärt werden. Um einen besseren Einblick in den Hydrolyseverlauf zu gewinnen, dürfte es sich empfehlen, sowohl eine 24 Std- als auch eine 72 Std-Hydrolyse anzusetzen. Eine Rückberechnung des Gehaltes an Aminosäuren nach gestaffelter Hydrolysezeit auf einen theoretischen Wert zu Beginn der Hydrolyse scheint gewagt[4]), denn wie weit schon Zerstörungen von Aminosäuren beim Aufbrechen der Peptidketten eintreten, ist ebenfalls unbekannt. Es ist dabei zu bedenken, daß die Reaktionsbereitschaft der Aminosäuren im Peptidverband oft gesteigert ist[3b]).

Diese Arbeit wurde im Rahmen eines Stipendiums der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt, der ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aussprechen möchte.

Anmerkung bei der Korrektur. Weitere Untersuchungen ergaben jedoch, daß durch die Vorbehandlung von Fischmehl mit Perameisensäure zur HCl-Hydrolyse bei allen Aminosäuren Maximalwerte bereits nach 24stündiger Hydrolyse erreicht werden konnten. Hierüber soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Institut für Anatomie und Physiologie der Haustiere der Universität, Bonn (Direktor: Prof. Dr. E. SCHÜRMANN)

G. KRAMPITZ

Eingegangen am 3. Dezember 1956

[1]) DUSTIN, J.P., C. CZAJKOWSKA u. S. MOORE: Analyt. chim. Acta **9**, 256 (1953).

[2]) MÜLLER, R., u. G. KRAMPITZ: Z. Tierernähr. u. Futtermittelkunde **11**, a) 44, b) 227 (1956), c) im Druck.

[3]) TURBA, F.: HOPPE-SEYLER/THIERFELDER, Handbuch der physiologischen und pathologischen Analyse, 10. Aufl., Bd. 3, Teil 2, a) S. 1709, b) S. 1708.

[4]) SMITH, E., u. A. STOCKELL: J. of Biol. Chem. **207**, 501 (1954). SMITH, E., A. STOCKELL u. R. KIMMEL: J. of Biol. Chem. **207**, 551 (1954). HIRS, C.H.W., W.H. STEIN u. S. MOORE: J. of Biol. Chem. **211**, 941 (1954).

Über die Strahlensensibilität der Bernsteinsäuredehydrogenase

Untersuchung der Fermentsysteme in der Haut der weißen Maus, die Neotetrazol (Tetrazol-Purpur) zu Formazan reduzieren, ergab, daß Fermentaktivität vor allem in der subkutanen Schicht quer- oder längsgeschnittener Muskelbündel und im Corium, in geringerem Maße um Haarbälge und Drüsenzonen nachzuweisen war. Zum Nachweis diente eine Lösung von 10 mg Neotetrazol in 20 cm³ H_2O mit 10 cm³ Na-succinat und 10 cm³ m/15 Phosphatpuffer p_H 7,2. Gefrierquerschnitte der Haut von 20 μ Dicke wurden für 2 bis 3 Std in dieser Lösung bei 37° inkubiert. Nach dieser Zeit erschienen die Reduktionsorte rot oder blau gefärbt je nach der Stärke der Reduktion. Nach Angaben verschiedener Autoren [Lit. bei[1])] gebraucht man verschiedene Tetrazolsalze als Wasserstoffakzeptoren. Der Wasserstoff wird hierbei in Anwesenheit von Succinat als Substrat wohl in erster Linie von der Bernsteinsäuredehydrogenase in Freiheit gesetzt.

Die Strahlensensibilität dieser Bernsteinsäuredehydrogenase interessiert als SH-gruppenhaltiges Ferment besonders. So haben KNOTH und SCHULZ-KLEE[2]) mit Triphenyltetrazoliumchlorid nachgewiesen, daß im Stratum germinativum und der Muskelschicht der Meerschweinchenzunge durch Röntgenstrahlen eine Hemmung dehydrierender Fermentsysteme eintritt. SCHERER[3]) hat festgestellt, daß die Bernstein-

säuredehydrogenase isolierter Mitochondrien meßbar röntgenstrahlenempfindlich ist, daß dagegen das Ferment in der Leber röntgenbestrahlter Tiere keine Veränderung aufweist. GRAFFI und Mitarbeiter[4]) wiesen nach UV-Bestrahlung ($\lambda = 300$ bis 400 mμ) eine Zerstörung der Bernsteinsäuredehydrogenase isolierter Mitochondrien nach Zugabe von Benzpyren nach.

Die Untersuchung der Einwirkung von Strahlen der Quarzquecksilberhochdruckbrenner (etwa 80 und 400 W), deren langwelliges UR durch eine Wasserküvette abgefiltert wurde, ergab an der bestrahlten Mäusehaut zunächst nach Bestrahlung am Tier selbst von der Epidermis her keinerlei Anhalt dafür, daß die Dehydrogenaseaktivität verändert sei. Dieses negative Ergebnis wurde nach Bestrahlungszeiten gefunden, bei denen bereits eine Erhöhung der Oxydationskraft (Cytochromoxydase) nachgewiesen werden konnte[5]). Bestrahlungen der abgeschnittenen Mäusehaut von der subkutanen Seite her (Aufbewahrung in Ringerlösung) hatten dagegen sofort einen eindeutigen Erfolg. Je nach der Länge der Bestrahlung verblaßte die Rot- oder Blaufärbung der subkutanen Muskelregion. Alle Abstufungen einer Abschwächung

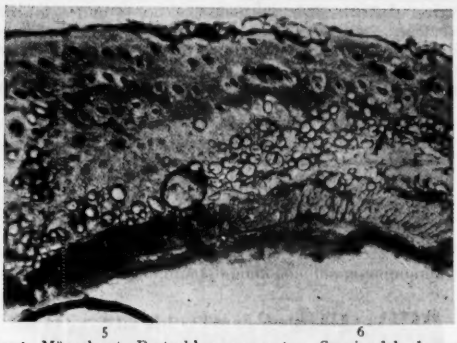


Fig. 1. Mäusehaut. Bestrahlung von unten. Succinodehydrogenase-Nachweis. Vergr. etwa 80fach. 1 Epidermis; 2 Corium; 3 subkutanes Fettgewebe; 4 Muskelbündel; 5 unbestrahlte Seite. Succinodehydrogenase unzerstört; 6 bestrahlte Seite. Dehydrogenase zerstört

der Rotfärbung bis zum völligen Ausbleichen waren zu erreichen (Fig. 1). Die Dehydrogenaseaktivität im Corium war an sich sehr schwach und verringerte sich nicht merkbar durch die Bestrahlung. Die Hauptwirkung liegt anscheinend bei den Wellenlängen des UVB (λ 290 mμ : 260 μW/cm²; λ 297 mμ : 640 μW/cm²; λ 303 mμ : 540 μW/cm²; λ 313 mμ : 850 μW/cm² bei einer bestimmten Bestrahlungsanordnung).

Nach den ersten orientierenden Versuchen kann ausgesagt werden, daß die Wellenlängen des UVA ($\lambda = 334$ mμ und $\lambda = 366$ mμ) mit hoher Energie in Verbindung mit den Wellenlängen des sichtbaren Lichtes die Zerstörung dieser Fermente noch bewirken können. Allerdings ist eine Erhöhung der Bestrahlungszeit von 30 auf etwa 240 min nötig, wenn die nur etwa $^1/_4$ der Bestrahlungsstärke ausmachenden Wellenlängen des UVB wegfallen. Weitere Beimischung der Wellenlängen des UVC verkürzte die Bestrahlungszeit, die zur Erreichung des vollen Effektes nötig war, nicht wesentlich, so daß behauptet werden kann, daß die Wellenlängen unterhalb 280 mμ mindestens keine stärkere Wirkung als die des UVB haben. Die Wirkkurve fällt von UVB nach $\lambda = 366$ mμ zu ab, aber auch bei dieser Wellenlänge ist die Wirkung noch nicht völlig aufgehoben.

Diese Ergebnisse wurden zunächst durch Filterversuche festgestellt. Bei Bestrahlung der Mäusehaut von der Epidermisseite her dringt infolge Absorption der oberen Hautschichten zu wenig Energie bis zur subkutanen Muskelschicht vor.

Der serobakteriologischen Abteilung der Bayer-Werke, Leverkusen, danke ich für die Überlassung von Tetrazol-Purpur, der Firma Osram für Stellung von Brennern.

Zoologisches Institut der Universität, Frankfurt a.M. (Direktor: Prof. Dr. H. GIERSBERG)

W. HANKE

Eingegangen am 20. November 1956

[1]) PEARSE, A.G.E.: Histochemistry. London 1954.
[2]) KNOTH, W., u. G. SCHULZ-KLEE: Strahlentherap. **95**, 542 (1954).
[3]) SCHERER, E.: Strahlentherap. **99**, 230, 242 (1956).
[4]) GRAFFI, A., H. KRIEGEL, E. J. SCHNEIDER u. G. SYDOW: Naturwiss. **40**, 414 (1953).
[5]) HANKE, W.: Z. Naturforsch. (im Druck).

Über die N-endständigen Aminosäuren der Weizenproteine

Die bisher vorliegenden Literaturangaben über die N-endständigen Aminosäuren der Getreideproteine beziehen sich ausschließlich auf die alkohollösliche Komponente des Weizenmehles, das sog. Gliadin. Während DEUTSCH[1]) mit Hilfe der DNFB-Methode nach SANGER das Phenylalanin als N-endständige Aminosäure nachgewiesen hat, haben KÖRÖS[2]) sowie RAMACHANDRAN und MCCONNELL[3]) mit der gleichen Methode nur Histidin gefunden. RAMACHANDRAN und MCCONNELL haben auch bei Anwendung der Phenylisothiocyanat-Methode nach EDMAN[4]) das Histidin als N-endständige Aminosäure des Gliadins bestätigen können. Ausgehend von der Überlegung, daß die bisher nur durch ihre Löslichkeit unterschiedenen Getreideproteine sich auch durch ihre Endgruppen charakterisieren lassen müssen, haben wir eine Reihe von Eiweißfraktionen (alkohollösliches Eiweiß = Gliadin; wasserlösliches Eiweiß = Albumin; salzlösliches Eiweiß = Globulin; säurelösliches Eiweiß) gewonnen und jeweils die N-endständige Aminosäure identifiziert.

Die aus ihren Eiweißfraktionen durch Ansäuern oder Aussalzen gefällten und im Vakuum getrockneten Eiweißfraktionen sind nach EDMAN mit Phenylsenföl bei p_H 8,7 bis 10,5 umgesetzt worden. Bei der papierchromatographischen Trennung der nach Zyklisierung und Spaltung des PTC-Proteins in Nitromethan-Salzsäure (Eisessig-Salzsäure) erhaltenen Thiohydantoine haben sich im UV-Licht (270 mμ) die Thiohydantoine folgender Aminosäuren sichtbar machen lassen: Histidin, Glycin, Alanin, Valin, Leucin. Die gleichen Aminosäuren treten auch auf, wenn das Thiohydantoin-Gemisch mit Barytlauge hydrolysiert und das Hydrolysat papierchromatographisch getrennt wird.

Da nach SCHRAMM und SCHNEIDER[5]) Glycin und Alanin mit Phenylsenföl auch im Peptidverband reagieren können, hat die Vermutung nahe gelegen, daß diese beiden Aminosäuren und vielleicht auch Valin und Leucin im vorliegenden Falle keine endständigen, sondern mittelständige Aminosäuren sind. Zur Nachprüfung ist die alkohollösliche Fraktion zunächst mit Dinitrofluorbenzol nach SANGER gekuppelt worden, in der Erwartung, daß somit alle Endgruppen eindeutig besetzt sind. Nach sorgfältiger Reinigung ist dann das DNP-Protein mit Phenylsenföl umgesetzt, die erhaltenen Thiohydantoine sind wie oben papierchromatographisch getrennt oder mit Barytlauge hydrolysiert worden. Die erhaltenen Chromatogramme haben nunmehr nur Glycin und Alanin erkennen lassen, so daß angenommen werden kann, daß nur Histidin, Valin und Leucin mit dem DNFB reagiert haben.

Mit diesem Befund ist das von SCHRAMM und SCHNEIDER für Tripeptide ermittelte Ergebnis, daß nämlich Glycin und Alanin in der Peptidbildung mit Phenylsenföl zu reagieren vermögen, auch für die alkohollösliche Eiweißfraktion des Weizens bestätigt. Außerdem hat dieser Versuch gezeigt, daß Glycin und Alanin keine endständigen Aminosäuren der alkohollöslichen Fraktion des Getreideeiweißes (Gliadin) darstellen. Als N-endständige Aminosäuren der oben angegebenen Eiweißfraktionen können demnach nur Histidin, Valin und Leucin angesehen werden. Diese drei aufgeführten Aminosäuren sind bei allen oben genannten Eiweißfraktionen des Weizenmehles, des Klebers sowie des Zwickelproteins nach HESS ermittelt worden.

Versuchsanstalt für Getreideverwertung, Berlin N 65, Seestraße 11

M. ROHRLICH und H. J. SCHLÜSSLER

Eingegangen am 6. Dezember 1956

[1]) DEUTSCH, T.: Acta physiol. Acad. Sci. Hung. **6**, 209 (1954).
[2]) KÖRÖS, Z.: Magyar Kémiai Folyóirat (Ung. Z. Chem.) **56**, 131 (1950).
[3]) RAMACHANDRAN, L. K., u. W. B. MCCONNEL: Canad. J. Chem. **33**, 1463 (1955).
[4]) EDMAN, P.: Acta chem. scand. **4**, 283 (1950).
[5]) SCHRAMM, G., u. J. W. SCHNEIDER: Z. Naturforsch. **9b**, 209 (1954).

Die Proteinasen des Aspergillus oryzae

Aus der vorliegenden Literatur[1]) ging hervor, daß die Proteinase des Aspergillus oryzae innerhalb eines breiten p_H-Bereichs zu spalten vermag und aus mehreren, mit Sicherheit zwei stark p_H-abhängigen Komponenten besteht. Eigene Untersuchungen mit wäßrigen Auszügen von Weizenkleieoberflächenkulturen des Aspergillus oryzae ergaben, daß drei Proteinasekomponenten vorhanden sind, die am besten an den

p_H-Aktivitätskurven mit Hämoglobin erkannt werden können. Fig. 1, Kurve *A*, zeigt die Spaltung mit dem Normalauszug, wobei der Ansatz 20 ml 5%ige Hämoglobinlösung, 10 ml Puffer und 10 ml Enzymlösung im Volumen von 50 ml enthielt. Der Abbau wurde nach Fällung des Restproteins mit 10%iger Trichloressigsäurelösung zu Beginn und nach 4 Std Verdauung im Filtrat nach KJELDAHL gemessen.

Durch p_H-Verschiebung und selektive Fällung konnten die Komponenten nacheinander inaktiviert und die Enzymlösung gereinigt werden. Der dialysierte, wäßrige Auszug wurde auf p_H 3,0 bei 4 bis 5° eingestellt, nach 3 Std auf p_H 6,1 zurückgestellt, mit 25% Aceton, 12,5% 1%iger Rivanollösung (2-Äthoxy-6,9-diaminoacridinlactat) versetzt und 3 Std bei 30° gehalten. Der Niederschlag wurde abzentrifugiert und die dialysierte Restlösung unter Zusatz von 1% Zinkacetat

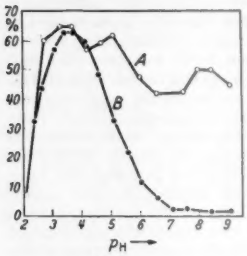


Fig. 1

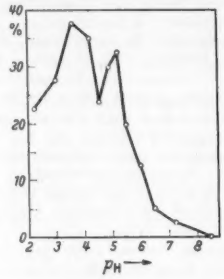


Fig. 2

Fig. 1. p_H-Aktivitätskurve der Hämoglobinspaltung. *A* Mit dem Normalauszug; *B* mit gereinigter Enzymlösung der Behandlung p_H 2,6. Ordinate: % Spaltung Hämoglobin

Fig. 2. p_H-Aktivitätskurve der Hämoglobinspaltung mit gereinigter Enzymlösung der Behandlung p_H 3,0. Ordinate: % Spaltung Hämoglobin

mit der 3fachen Menge Aceton bei −5° gefällt. Der Niederschlag wurde in Acetatpuffer vom p_H 4,6 in der Kälte aufgenommen in einer Menge, die dem 5. Teil der dialysierten Enzymlösung nach der Rivanolfällung entsprach. Nach 24stündiger Dialyse bei 4° enthielt diese gereinigte Enzymlösung keine α-Amylase mehr. Die p_H-Aktivitätskurve mit Hämoglobin (Fig. 2) zeigt, daß nur noch zwei Komponenten vorhanden waren und daß durch dieses Verfahren die bei p_H 8,0 optimal wirkende Komponente inaktiviert wurde. Durch p_H-Verschiebung des wäßrigen Auszuges auf p_H 2,6, Fällung mit Aceton-Rivanol bei p_H 4,5, Konzentrierung und Wiederaufnahme in Citratpuffer vom p_H 3,3 konnte auch die mittlere Komponente mit dem p_H-Optimum 5,1 ausgeschaltet werden (Fig. 1, Kurve *B*), so daß nur eine Acidoproteinase mit dem p_H-Optimum 3,5 bis 3,6 übrigblieb, die nur Proteine mit hohem Gehalt an aromatischen Aminosäuren, wie z. B. Serumalbumin und Hämoglobin, angreift.

p_H-Aktivitätskurven, die mit anderen Substraten aufgenommen wurden, bestätigten diese Ergebnisse. Es waren daher in den Oberflächenkulturen des Aspergillus oryzae eine bei p_H 3,0 bis 3,5 wirkende Acidoproteinase eine bei p_H 4,5 bis 5,1 hydrolysierende mittlere Komponente und eine um den Neutralpunkt spaltende Neutroproteinase, die auch Gelatine sehr gut abbaut, festgestellt worden. Mit Hilfe dieser drei Proteinasen vermag sich der Schimmelpilz dem jeweiligen Milieu anzupassen, und zwar in einem p_H-Bereich, der von 3,0 bis 8,5 reicht.

Für die gewährten ERP-Mittel wird bestens gedankt.

Berlin, Institut für Gärungsgewerbe

HERMANN SPECHT

Eingegangen am 8. November 1956

[1]) WOODS, E. F., u. J. M. GILLEPSIE: Austral. J. Biol. Sci. 6, 130, 448 (1953). — JERMYN, M. A.: Austral. J. Biol. Sci. 6, 77 (1953). CREWTHER, W. G., u. F. G. LENNOX: Austral. J. Biol. Sci. 6, 410 (1953). — SHIRO AKABORI u. Mitarb.: Proc. jap. Acad. 27, 350 (1951).

Ein netzbetriebener Verstärker zur hohen selektiven Verstärkung kleiner biologischer Aktionspotentiale

Der meist sehr kurze Ablauf biologischer Aktionspotentiale zwingt zur Anwendung schnellschwingender oder trägheitsfreier Oszillographen, deren relativ geringe Spannungsempfindlichkeit eine erhebliche Verstärkung der ankommenden Impulse erforderlich macht. Für die Zwecke der Biologie und Medizin sind zahlreiche Verstärkertypen entwickelt worden, soweit es sich um den Bereich bis zu etwa 0,1 mV handelt. Sollen geringere Impulse bis zur Größenordnung von nur einigen Mikrovolt registriert werden, so stehen handelsübliche Verstärker dafür nicht mehr zur Verfügung. Die speziellen Schwierigkeiten im Bau derartig empfindlicher Geräte liegen darin, daß 1. bei gewöhnlichen Schaltungen der Rauschpegel bereits 10 μV und mehr beträgt und daß 2. die Aufnahme von Netzstörungen bei diesen Verstärkungsgraden nur sehr schwer unterdrückt werden kann. Einzelne frühere Versuche mit hochgetriebener Verstärkung[1]) boten deshalb kaum wesentliche Vorteile, es konnten immer nur die wenigen, aus den Rauschpotentialspitzen herausragenden biologischen Potentiale ausgewertet werden.

Durch eine Schaltung, die kapazitiv hohe und tiefe Frequenzen aussiebte, wurde eine Registrierung biologischer Potentiale von einzelnen Mikrovolt ermöglicht[2a]). In Fortsetzung dieser Versuche konnten wir nunmehr den Bereich des selektiv verstärkten Frequenzbandes noch dadurch besser abgrenzen, daß wir einen aus Selbstinduktion und Kapazität bestehenden Sperrkreis, dessen Resonanzfrequenz der gewünschten Bandbeschneidung angepaßt war, zwischen die einzelnen Verstärkungsstufen legten. Bei dieser schärferen Einengung ist es trotz des hohen Verstärkungsgrades möglich,

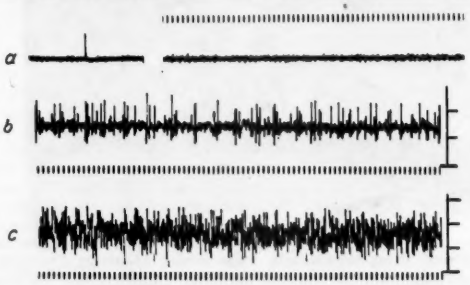


Fig. 1 a—c. Spontane Muskelaktionsströme („Restaktivität") von der Schulter- (b) und Gesichtsmuskulatur (c) eines auf Ruhebett liegenden Menschen. In Reihe a Eigenrauschen des Verstärkers, zuerst niederohmig (mit Eichschlag von 10 μV), dann mit 10 kΩ Eingangswiderstand aufgenommen. Ordinatenteilung 10 μV, Zeiteichung 50 Hz

die Apparatur für Vollnetzbetrieb auszulegen, wenn zur Vermeidung des Brummens der Heizstrom für die Verstärkerröhren gleichgerichtet und geglättet und wenn die Anodenspannung besonders stabilisiert wird.

Eine genaue Beschreibung dieses Verstärkers, der auf einen Verstärkungsfaktor von 10^6 bis 10^7 einzustellen ist, werden wir in einer folgenden ausführlichen Veröffentlichung geben. Ohne Anschluß der Sperrkreise besitzt der Verstärker eine Bandbreite von etwa 40 kHz. Die selektiv wirkenden Filter liefern ein Frequenzband, dessen Maximum zwischen 200 und 300 Hz liegt und dessen Amplituden bei 600 Hz auf 40% und bei 1500 Hz auf 4% des Maximalwertes abgefallen sind. Die Ankopplung der Sperrkreise muß kapazitiv erfolgen, da sonst durch die Rückwirkung der Selbstinduktion eine Verzerrung des Eingangssignales eintritt.

Mit diesem neuen Gerät können Potentiale von einzelnen Mikrovolt noch deutlich dargestellt werden, wie die Aufnahmen der Fig. 1 demonstrieren. In Reihe *a* dieser Figur ist der Rauschpegel mit dem unter physiologischen Bedingungen vorkommenden Eingangswiderstand aufgenommen. Als praktische Versuchsbeispiele sind in Reihe *b* und *c* die Aktionspotentiale von Muskeln registriert, die an sich „ruhen", d. h., die nicht willkürlich angespannt sind. Die hier festgestellte „Restaktivität", die ein Ausdruck des Innervationstonus der Muskulatur ist, kann mit Verstärkern dieser Art quantitativ festgelegt, ihre Veränderungen unter Einwirkung bestimmter äußerer Einflüsse können verfolgt werden. Auch lassen sich nach Höhe, Frequenz und Gruppierung Typenbilder für die verschiedenen Muskeln aufstellen, wie schon durch Vergleich der Aufnahmen *b* und *c* erkennbar ist. Mehrere Anwendungsmöglichkeiten wurden kürzlich zusammengestellt unter Verwertung der Erfahrungen mit dem ersten Verstärkermodell[2b]). Die hier beschriebene Möglichkeit einer durch Sperrkreis einstellbaren Frequenzbeschneidung bei verbesserter Stabilität

und vereinfachten Betriebsbedingungen durch vollen Netzanschluß lassen das neue Gerät für weitere Anwendungen geeignet erscheinen.

Physiologisches Institut der Universität, Heidelberg

H. GÖPFERT und H. JAHN

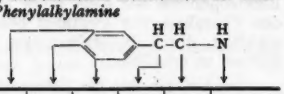
Eingegangen am 30. November 1956

[1]) DAVIS, R.C.: J. of Exp. Psychol. 23, 141 (1938); 24, 451 (1939). — SHAW, W.A.: Arch. of Psychol. 247, 1 (1940).
[2]) GÖPFERT, H.: a) Pflügers Arch. 256, 142 (1952). — b) Psychol. Beitr. 2, 439 (1956).

Die Beeinflussung der Acetylcholinreizung von Chemorezeptoren durch Phenylalkylamine

An der innervierten, isoliert durchströmten Hinterextremität der Katze in Urethannarkose führt die Injektion von 50 bis 100 γ Acetylcholin (Ach.) in das isolierte System zu einer kurzdauernden Blutdrucksteigerung im Hauptkreislauf. Die vorherige Gabe von Adrenalin in den isolierten Gefäßabschnitt ruft eine solche Sensibilisierung für Ach. hervor, daß bereits mit 1 γ Ach. die gleiche Blutdrucksteigerung hervorgerufen werden kann wie mit 100 γ Ach. vor der Adrenalininjektion[1]). Es erschien uns von Interesse, die Wirkung anderer Phenylalkylamine auf den oben erwähnten Ach.-Effekt zu untersuchen, da die Ergebnisse anderer Autoren[2]),[3]) eine Beziehung zwischen der chemischen Struktur der Adrenalinderivate und ihrer Beeinflussung der Ach.-Wirkung an Strukturen des Nervensystems vermuten ließen. Für unsere Versuche benutzten wir die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen. Dabei konnten unsere ersten Beobachtungen[1]) über die

Tabelle 1. *Biologische Wirkung und chemische Konstitution der untersuchten Phenylalkylamine*



	sens.[a])	hemmt						
Noradrenalin	+	–	H	OH	OH	OH	H	H
Adrenalin	+	–	H	OH	OH	OH	H	CH_3
Novodrin[b])	+	–	H	OH	OH	OH	H	$CH(CH_3)_2$
Pentedrin[c])	–	–	H	OH	H	OH	H	CH_3
Pholedrin[d])	–	–	H	OH	H	H	CH_3	CH_3
Effortil	(+)	(+)	H	H	OH	OH	H	C_2H_5
Ephedrin	–	–	H	H	H	OH	CH_3	CH_3
Phenyläthylamin	–	+	H	H	H	H	H	H
Pervitin	–	+	H	H	H	H	CH_3	CH_3
Homoveratrylamin	–	–	H	OCH_3	OCH_3	H	H	H
MOPÄA[e])	–	–	H	OCH_3	OCH_3	OH	H	H
Mescalin	–	–	OCH_3	OCH_3	OCH_3	H	H	H

a) sens. = sensibilisiert. Die Zeichen + und – kennzeichnen das Eintreten bzw. das Fehlen der Wirkung. b) Entspricht Aludrin. c) Entspricht Sympatol. d) Entspricht Veritol. e) 3,4-Dimethoxyphenyläthanolamin.

sensibilisierende Wirkung des Adrenalins auf den Ach.-Effekt in vollem Umfang bestätigt werden. Darüber hinaus ergaben sich die folgenden Feststellungen: Genau wie Adrenalin zeigten auch Noradrenalin und Novodrin eine Sensibilisierung. Ganz im Gegensatz dazu verhielten sich Phenyläthylamin und Pervitin. Die vorherige Injektion dieser Substanzen führte nicht zu einer Verstärkung der reflektorischen Blutdruckreaktion bei Reizung der Chemorezeptoren durch Ach., sondern zu einer ausgeprägten Hemmung dieses Reflexes. Alle übrigen untersuchten Verbindungen waren ohne Wirkung auf den Ach.-Effekt, lediglich das Effortil bewirkte in einigen Versuchen eine angedeutete Sensibilisierung, in anderen Versuchen eine schwache Hemmung des Ach.-Effektes.

Bei Berücksichtigung der chemischen Konstitution der untersuchten Verbindungen lassen sich die beobachteten biologischen Effekte mit einer Einteilung der Phenylalkylamine nach Zahl und Stellung der OH-Gruppen in der Molekel in Übereinstimmung bringen. Damit kann die Annahme von MONTAGU[3]) im wesentlichen bestätigt und darüber hinaus noch spezifiziert werden. Offensichtlich ist zur Erzielung einer sensibilisierenden Wirkung die 3,4-Stellung der phenolischen OH-Gruppen und die Anwesenheit der alkoholischen OH-Gruppe notwendig. Die Substanzen, die den Ach.-Effekt hemmen, zeichnen sich durch das Fehlen sowohl der phenolischen als auch der alkoholischen OH-Gruppen aus. Die Umwandlung der phenolischen OH-Gruppen in Methoxy-Gruppen führt zum Verschwinden der sensibilisierenden Wirkung; die Einführung der alkoholischen OH-Gruppe allein genügt schon, um die hemmende Wirkung des Pervitins beispielsweise aufzuheben.

Da ähnliche Beobachtungen auch an sympathischen ganglionären Synapsen[2]) sowie auch an myoneuralen Synapsen[3]) gemacht werden konnten, liegt die Vermutung nahe, daß auch im peripheren Teil der Interorezeptoren synaptische Strukturen vorliegen; in einer früheren Arbeit wurde diese Möglichkeit bereits in Erwägung gezogen[1]). Es wird notwendig sein, durch weitere Untersuchungen dieses Problem zu klären. Darüber hinaus könnte die Fortführung dieser Arbeiten einiges Material für die Aufklärung der Wirkungsweise der Adrenalinderivate, insbesondere des Adrenalins selbst und des Pervitins, an den Strukturen des Zentralnervensystems liefern.

Institut für Pharmakologie und Toxikologie der Humboldt-Universität, Berlin (Direktor: Prof. Dr. F. JUNG)

HANSJÜRGEN MATTHIES

Eingegangen am 23. November 1956

[1]) MATTHIES, H., B. WIEGERSHAUSEN, G. OTTO u. G. SCHOLZ: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. 229, 544 (1956).
[2]) KEWITZ, H., u. H. REINERT: Arch. exp. Path. u. Pharmakol. 222, 311 (1954).
[3]) MONTAGU, K.A.: Nature [London] 176, 738 (1955).

Der Zitratmetabolismus in menschlichen Erythrozyten.
I. Die Wirkung des Zitrats auf die Acetylierungsfähigkeit der Erythrozyten

Obwohl Natriumzitrat schon lange bei der Blutkonservierung benützt wird, ist seine Wirkung auf den Metabolismus der roten Blutkörperchen nur wenig bekannt. Wir haben die Wirkung des Zitrats auf die Acetylierungsfähigkeit der normalen menschlichen Erythrozyten untersucht. Die Acetylierungsfähigkeit haben wir nach BLONDHEIM[1]) als die Abnahme freier Aminogruppen (p-Aminobenzoesäure = PAB) nach der Inkubation der Erythrozyten mit PAB gemessen und die Ergebnisse in % ausgedrückt. Wir haben 1 ml der Erythrozytensuspension mit 0,2 ml 5% Lösung der PAB und mit 0,2 ml M/15 Phosphatpuffer ($p_H = 7{,}38$) inkubiert. Als Substrat haben wir Glukose (30 μ M) und Trinatriumzitrat (20 μM) benützt. Das Volumen haben wir zu 2 ml mit physiologischer Lösung ergänzt. Die Inkubationszeit betrug 4 bis 16 Std bei 36 bis 37° C. Vor der Inkubation wurde Penicillin (10 bis 50 E/ml) zugegeben. Penizillin hemmt das untersuchte enzymatische System nicht. Das Blut wurde in Heparin abgenommen, die Erythrozyten wurden zweimal mit physiologischer Lösung ausgewaschen. PAB wurde nach BRATTON und MARSHALL nach der Enteiweißung mit 5% Trichloressigsäure bestimmt.

Wir haben sichergestellt, daß die Zugabe des Zitrats die Acetylierungsfähigkeit der ausgewaschenen, mit Glukose inkubierten Erythrozyten wesentlich erhöht. Die Ergebnisse eines repräsentativen Versuches zeigt Tabelle 1. Wenn

Tabelle 1

Inkubationsmischung	% Acetyl-PAB
Erythrozyten + Glukose	34
Erythrozyten + Glukose + Zitrat	74
Erythrozyten + physiologische Lösung	0
Erythrozyten + Zitrat	29

Präinkubation 3½ Std. Inkubation 15¼ Std bei 36° C.

Erythrozyten vor dem eigentlichen Versuche präinkubiert wurden (3 bis 4 Std bei 37° C), kam es zu einer solchen Abnahme des Glukosegehaltes in den Erythrozyten, daß ohne Zugabe des Substrats keine Acetylierung stattfand. Unter diesen Bedingungen können wir die Abnahme freier Aminogruppen nach Zugabe des Natriumzitrats wieder beobachten.

Diese Ergebnisse und unser Befund, daß Fluorid (0,02 M) die Acetylierung in Gegenwart des Zitrats nicht hemmt, führen zu dem Schluß, daß das Zitrat bei der Acetylierung der aromatischen Amine in Erythrozyten unabhängig von der Glykolyse als Substrat dienen kann.

Der Mechanismus dieser Reaktion und ihre physiologische Bedeutung ist mittlerweile nicht klar, und weitere Forschungen in dieser Richtung sind im Gange. Es kann mit ei ger

Wahrscheinlichkeit angenommen werden, daß es sich hier wirklich um eine Acetylierung handelt, bei der das Zitrat als Quelle der „aktiven Essigsäure" beteiligt ist. Die letztere kann in die Lipide des Stromas inkorporiert werden. Diese Vorstellung stützt sich auf ALTMANS Befunde[2]), welcher die Inkorporation der markierten Essigsäure in Fettstoffe der Erythrozyten nachgewiesen hat. Die zweite Möglichkeit ist die Entstehung der Succinyl-PAB im Ketoglutarooxidasesystem[3]). Dieser Weg setzt die Entstehung der Ketoglutarsäure aus Zitronensäure und ihre Dekarboxylierung voraus. Mit Rücksicht auf die Abwesenheit der Aconitase in reifen Erythrozyten[4]) scheint diese Möglichkeit weniger wahrscheinlich.

Institut für Ernährungsforschung (Direktor: Doc. MUDr. J. MAŠEK) Budějovická 800, Prag XIV, Tschechoslowakei

MILAN VAVREČKA

Eingegangen am 8. Dezember 1956

[1]) BLONDHEIM, H. S.: Arch. of Biochem. a. Biophysics **55**, 365 (1955).
[2]) ALTMANN, K. J.: Arch. of Biochem. a. Biophysics **42**, 478 (1953).
[3]) SANADI, D. R., u. J. W. LITTLEFIELD: J. of Biol. Chem. **193**, 683 (1951).
[4]) RUBINSTEIN, D., P. OTTOLENGHI u. O. F. DENSTEDT: Canad. J. Biochem. a. Physiol. **34**, 222 (1956).

Mikrobielle Oxydation von Steroiden in 15α-Stellung durch Fusarien

Bei einer Prüfung von mehreren Fusarienstämmen auf ihre Wirksamkeit gegenüber Progesteron fanden wir überraschend 15α-Oxyprogesteron (I) statt des erwarteten $\Delta^{1,4}$-Androstadien 3,20-dion[1]). Sowohl mit Fusarium lycopersici als auch mit Fusarium solani und besonders mit Fusarium culmorum konnten wir I erhalten. Die Kulturen wurden 48 Std submers herangezogen und danach das Progesteron, in Azeton gelöst, zugegeben. Nach weiteren 48 Std Einwirkung wurden die Ansätze aufgearbeitet. Da die Fusarienstämme Öl gebildet hatten, mußte chromatographiert werden. Wir erhielten prismenförmige Kristalle von I, die bei 231 bis 232° schmelzen; $[\alpha]_D^{25} = +218°$ in Chloroform. FRIED und Mitarbeiter hatten diese Substanz ebenfalls auf mikrobiellem Wege erhalten[2]). *Analyse* von I: Ber.: 76,32% C, 9,15% H. Gef.: 76,66% C, 9,27% H.

Das Azetat von I kristallisiert in Nadeln mit Fp.: 177 bis 178°; $[\alpha]_D^{25} = +176°$ in Chloroform. *Analyse* von I Acetat: Ber.: 74,16% C, 8,66% H. Gef.: 73,70% C, 8,41% H.

Bei der Oxydation von I mit CrO_3 in Eisessig entsteht 15-Ketoprogesteron; Fp: 157°; $[\alpha]_D^{25} = +197°$ in Chloroform.

Aus der Literatur sind folgende Mikroorganismen bekannt, die die Eigenschaft besitzen, Steroide in 15α-Stellung zu hydroxylieren: Colletotrichum antirrhini[2]), Hormodendrum viride[3]) und Lenzites abietina[4]). Demnach ist diese Eigenschaft über mehrere Ordnungen des Pilzsystems verbreitet.

Für die Überlassung der Fusarienstämme danken wir dem Institut für Allgemeine Botanik (Direktor: Prof. Dr. H. WARTENBERG) der Universität Jena.

Wissenschaftliche Laboratorien des VEB Jenapharm, Jena

BRIGITTE KLÜGER, RUDOLF SIEBERT und ALFRED SCHUBERT

Eingegangen am 10. Dezember 1956

[1]) VISCHER, E., u. A. WETTSTEIN: Experientia [Basel] **9**, 371 (1953).
[2]) FRIED, J., R. W. THOMA, D. PERLMAN, J. E. HERZ u. A. BORMAN: Recent Progr. in Hormone Res. **11**, 149 (1955).
[3]) BERNSTEIN, S., L. F. FELDMAN, W. S. ALLEN, R. H. BLANK u. C. F. LINDEN: Chem. a. Ind. **1956**, 111.
[4]) MEYSTRE, CHR., E. VISCHER u. A. WETTSTEIN: Helv. chim. Acta **38**, 381 (1955).

Bildung wasserlöslicher Stoffe bei der Hitzekoagulation von Milchproteinen

Vor einigen Jahren wurde festgestellt[1]), daß sich beim Erhitzen von Proteinen des Milchserums in Gegenwart von Acetatpuffern nicht das gesamte Eiweiß koagulieren läßt. Die Menge des Koagulums ist dabei abhängig von der Eiweißkonzentration und geht bei stärkerer Verdünnung der Lösung auf weniger als die Hälfte des vorhandenen, mit Trichloressigsäure fällbaren Proteins zurück. Die Eiweißpräparate (Albumin- und Globulinfraktionen) wurden durch Aussalzen mit Natriumsulfat gewonnen und anschließend dialysiert.

Zur näheren Charakterisierung der bei der Koagulation entstehenden wasserlöslichen Produkte wurde nun die Denaturierung des Proteins durch Auftragen der Eiweißlösung auf Filtrierpapier und anschließendes Erhitzen auf 95° in wasserdampfgesättigter Atmosphäre vorgenommen. Das Papier wurde zur Erzielung einer optimalen Koagulation[2a]) mit Acetatpuffer p_H 4,6 besprüht. Die Erhitzungsdauer wurde nach ROWLAND[2b]) auf 45 bis 60 min festgelegt, da dieser hydrolytische Veränderungen auch nach länger dauerndem Erhitzen nicht feststellen konnte, während andererseits für eine maximale Koagulation mindestens 30 min erhitzt werden muß.

Nach dem Erhitzen wurde das Protein der Elektrophorese unterworfen (Acetatpuffer p_H 4,6; 6 bis 9 Std, 7 V/cm). Das verwendete Papier war zur Entfernung von Metallspuren vorher mit Kaliumcyanidlösung, verdünnter Salzsäure und Wasser im absteigenden Chromatographieverfahren ausgewaschen worden. Die Elektrophorese des nativen Proteins ergab eine einheitliche bewegliche Bande, während ein geringerer Teil an der Startlinie [vermutlich durch Adsorption[3])] verbleibt. Führt man bei dem erhitzten Protein nach der Elektrophorese die Anfärbung mit Bromphenolblau-$HgCl_2$ durch, wie es zur Anfärbung von Proteinen üblich ist, so tritt erwartungsgemäß nur an der Startlinie eine stark gefärbte Bande auf, die offenbar dem koagulierten Eiweiß entspricht. Wenn dagegen die Anfärbung durch Besprühen mit Ninhydrin vorgenommen wird, erscheinen außer dieser Fraktion noch zwei weitere Banden, die auch nach der Koagulation elektrophoretisch beweglich bleiben. Unter den angewandten Versuchsbedingungen legt die erste eine Strecke von etwa 40 mm zurück, was sich nur unwesentlich von der Wanderungsgeschwindigkeit des nativen Proteins (45 bis 48 mm) unterscheidet. Die zweite nach der Koagulation auftretende Fraktion wandert etwa 90 mm weit. Diese erst nach der Koagulation des Proteins auftretenden Stoffe könnten nach ihrem Verhalten bei der Elektrophorese wie nach ihren analytischen Eigenschaften[1]) den Charakter von Peptiden besitzen. Wir sind damit beschäftigt, durch Bausteinanalyse weiteren Einblick in ihren Aufbau zu erhalten.

Dresden, Institut für Lebensmittel- und Gärungschemie der Technischen Hochschule

U. FREIMUTH und A. HABEDANK

Eingegangen am 4. Dezember 1956

[1]) FREIMUTH, U.: Biochem. Z. **324**, 504 (1953).
[2]) ROWLAND, S. J.: J. Dairy Res. a) **9**, 42 (1938); b) **8**, 6 (1937).
[3]) MONTY, K. J., M. MORRISON, E. ALLING und E. STOTZ: J. of Biol. Chem. **220**, 295 (1956).

Über die Biologische Wertigkeit des Kartoffeleiweißes. Die statistische Streuung der Anteile der exogenen Aminosäuren am Rohprotein in Abhängigkeit von genetischen und ökologischen Faktoren

An sich ist der *prozentuale Rohproteingehalt* (Gesamt-N × 6,25) der Kartoffel mit etwa 2% (in der Frischsubstanz) relativ gering. Auf Grund von Ernährungsversuchen wird jedoch die *Biologische Wertigkeit des Kartoffeleiweißes* seit langem recht hoch eingeschätzt [vgl. [1]), [2])]. Diese hängt vor allem von der anteilsmäßigen Zusammensetzung des Rohproteins an lebensnotwendigen, sog. exogenen oder essentiellen Aminosäuren ab, die der menschliche und tierische Organismus selbst nicht zu synthetisieren vermag und die daher mit der Nahrung zugeführt werden müssen.

Im Durchschnitt von 134 Untersuchungsproben, die wir in den letzten Jahren auf Rohprotein und exogene Aminosäuren analysierten und die einer großen Zahl von Düngungs-, Standort- und Sortenversuchen in allen Teilen Westdeutschlands entstammten, kamen wir zu den in der Tabelle 1 wiedergegebenen Zahlen, die auf eine *hohe Biologische Wertigkeit des Kartoffeleiweißes* schließen lassen, wofür auch der für den EAS-Index[3]) ermittelte Wert von 72 spricht.

Eine derartige Untersuchungsreihe mit sehr vielen Einzelbestimmungen, wie sie hier vorliegt, zeigt übrigens deutlich, wie wenig Einzelanalysen oder ein bloßer Mittelwert ohne nähere Angaben, z. B. von „n" und „σ"[4]), auszusagen vermögen. Nicht nur der Rohproteingehalt der Kartoffeln, sondern auch die Anteile der einzelnen exogenen Aminosäuren am Rohprotein sowie der EAS-Index *schwanken nämlich in Abhängigkeit von genetischen und ökologischen Faktoren in weiten Grenzen.* Die Variationsbreite ist bei den einzelnen Aminosäuren zum Teil beträchtlich, doch liegen die Werte um den Mittelwert gehäuft; die Verteilung der Werte entspricht daher bei den meisten Aminosäuren, wie auch beim Rohproteingehalt und EAS-Index, in fast idealer Weise einer binomialen Verteilung

Tabelle 1. *Die Anteile der exogenen Aminosäuren am Rohprotein der Kartoffel.* Mittelwerte ($\bar{x}$) mit Streuung (σ) aus 134 Untersuchungsproben (Ausnahme: Cystin aus 93 Proben)

	$\bar{x}$	σ		$\bar{x}$	σ
Rohproteingehalt, % in Frischsubstanz	1,9	0,26	Histidin . . .	1,9	0,22
			Lysin	6,0	1,10
			Phenylalanin	4,4	1,34
Valin	5,4	0,51	Tryptophan .	1,4	0,41
Leucin	6,2	1,72	Methionin . .	1,6	0,92
Isoleucin	7,0	1,20	Cystin	0,8	0,38
Threonin	4,0	0,57			
Arginin	5,4	1,35	EAS-Index[3])	72	6,4

(Normalverteilung), die durch den Mittelwert ($\bar{x}$) und die Streuung σ[4]) bestimmt wird (s. Tabelle 1). Durch eine recht geringe Streuung zeichnet sich übrigens das Histidin aus.

Im einzelnen konnten wir in bezug auf die Biologische Wertigkeit des Kartoffeleiweißes zwischen dem EAS-Index und der ökologisch bedingten Höhe des Rohproteins eine gegensinnige Beziehung feststellen: Wird durch die mannigfachen Standortfaktoren der Rohproteingehalt erhöht, so ist damit meist ein Absinken der Biologischen Wertigkeit des Eiweißes verbunden und umgekehrt. Zwischen der sortenbedingten Höhe des Rohproteins und dem EAS-Index besteht dagegen keine Korrelation: Sorten mit einem hohen Rohproteingehalt können genauso gut eine hohe Biologische Wertigkeit ihres Eiweißes aufweisen wie Sorten mit einem niedrigen Rohproteingehalt und umgekehrt.

Über die vorstehenden Untersuchungsergebnisse werden wir demnächst ausführlicher berichten.

Bundesanstalt für Qualitätsforschung pflanzlicher Erzeugnisse, Geisenheim i. Rheingau

W. Schuphan und W. Postel

Eingegangen am 30. November 1956

[1]) Schuphan, W.: Gemüsebau auf ernährungswissenschaftlicher Grundlage, S. 83, 89. Hamburg: Keune 1948.

[2]) Sigle, K.: Z. Acker- u. Pflanzenbau 93, 208 (1951).

[3]) Der EAS-Index gilt als Maßstab für die biologische Wertigkeit eines Nahrungsproteins; er gründet sich auf das Vollei-Protein als Standard (= 100).

[4]) $\sigma = \pm \sqrt{[1/(n-1)] \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$ (x_i = Einzelwerte; $\bar{x}$ = Mittelwert; n = Anzahl der untersuchten Proben).

Action of 5-Hydroxytryptamine on the Cortical Activity of the "Encéphale isolé" of the Cat

The present communication describes experiments on the action of 5-hydroxytryptamine (5 HT) on the electrocorticogram of the "encéphale isolé" of unanaestetized cats. Flaxedil (Sincurarina Farmitalia) was given intravenously and the vagus nerves were cut at the neck. The action of 5 HT was compared with that of acetylcholine (ACH) and adrenaline (AD). The products, diluted in physiological saline, were injected both in the right succlavia artery after binding of omolateral brachialis and internal thoracical arteries, or in the right carotid artery. The quantity of liquid injected was less than 0·4 ml. The results obtained were as follows:

a) 5 HT (0·5 to 2 μg), ACH (0·25 to 1 μg) and AD (0·5 to 3 μg) do not affect the EEG record desynchronized spontaneously or by acoustical stimulation. — b) 5 HT (0·25 to 1 μg) and ACH (0·25 to 0·75 μg) desynchronize (activate) the EEG record durably synchronized by intra-cranial section of trigeminal nerves[1]). The activating effect is identical to that obtained by acoustical stimulation (arousal reaction). It appears 3 to 12 seconds after the injection, and is repetible, unmodified, after appropriate intervals (not less than 5 min). The same amount of saline has no effect. AD in amounts twice as much as 5 HT or ACH desynchronizes inconstantly the EEG. At our levels and under our experimental conditions 5 HT has no effect on the arterial pressure recorded from the femoral artery; ACH is slightly hypotensive, while AD is clearly hypertensive. Our experiments do not, however, allow us to completely exclude possibility that 5 HT acts on the brain vessels, or on the vessels of particular cerebral areas. — c) The EEG is inconstantly desynchronized by injection of 5 HT (5 to 10 μg/kg) in the femoral vein. — d) Enervation of carotid sinus or section of the brain stem at bulbo-pontine level does not affect the arousal reaction caused by 5 HT. — e) 2 to 5 mg/kg of pentobarbital or 0·5 to 3 mg/kg of atropine block the effect of 5 HT (0·5 to 5 μg), ACH (1 to 3 μg) and acoustical stimulation. — f) No effect is shown by 5 HT (2 to 5 μg) and ACH (0·5 to 1 μg) after brain stem section at pontomesencephalic level. Under these conditions, stimulation of the midbrain reticular formation with concentric electrode stereotaxically oriented, still elicits an arousal reaction; its threshold is not reduced by 5 HT or ACH at the above mentioned doses, whatever the route of injection (carotid or vertebral artery).

Results reported under b) and f) seem to demonstrate that 5 HT and ACH stimulate electively the structure responsible for arousal reaction included between the lower margin of the bulbe and the upper edge of the pons. Results obtained by us with ACH on the "encéphale isolé" are in accord with Bremer's observations[2]).

It is very difficult to find a satisfactory explanation for the effects of atropine on the activating action of 5 HT. It is indeed possible: α) that atropine acts as an anti-5 HT agent; β) that the substance acts indirectly through its anti-acetylcholine activity. In this case, of course, the activating action of 5 HT would be mediated by ACH; and, finally, γ) that atropine manifests an unspecific, depressive action on the brain similar to that shown, for example, by barbiturates. We wish to lay particular emphasis on the extremely low, "physiological" level of the doses of 5 HT which appeared to be active in our experiments. In this respect it is important to remember that one ml of cat's blood contains at least 0·6 to 3 μg of 5 HT base[3]). A more complete discussion of the present experiments will be presented in the paper "in extenso".

Laboratori Ricerche Farmitalia, Milano, Italia

P. Mantegazzini

Eingegangen am 12. Dezember 1956

[1]) Roger, A., G. F. Rossi and A. Zirondoli: Electroencephalogr. Clin. Neurophysiol. 8, 1 (1956).

[2]) Bonnet, V., and F. Bremer: C. R. Soc. Biol. Paris 3, 1271 (1937).

[3]) Erspamer, V., and R. Faustini: Naturwiss. 40, 317 (1953).

Quelques propriétés spécifiques de la substance hyaline de O. Hammarsten

A l'occasion de ses recherches approfondies sur les enzymes gastriques, O. Hammarsten a isolé de la muqueuse de l'estomac après extraction à froid avec l'acide chlorhydrique 0,2% et précipitation à demi-saturation avec chlorure de sodium, une masse d'aspect caractéristique, „eine hyaline oder stark grobflockige Masse, die, mit einer reichlichen Menge feinster

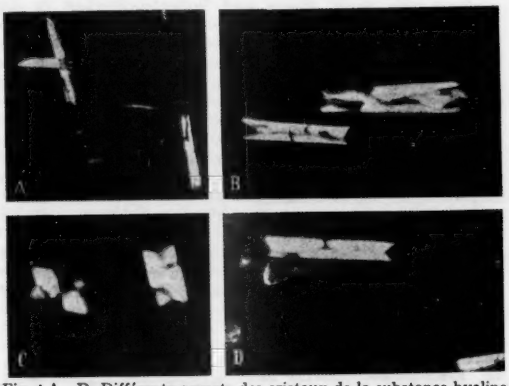


Fig. 1 A—D. Différents aspects des cristaux de la substance hyaline dans la lumière polarisée (nicols croisés). Grossissement: 270×. Muqueuse de l'estomac A: du porc avant, B: du porc après autoprotéolyse, C: du veau après, D: d'agneau après autoprotéolyse

Luftbläschen gemischt, nach oben steigt, dort als eine zusammenhängende, über der klaren Flüssigkeit tagelang unveränderte Schicht sich ansammelt"[1]). Il appelle cette masse la »substance hyaline« de l'estomac et fait l'hypothèse, „daß es hier um eine besondere Proteinsubstanz sich handelt, von der bei ihrer Ausfällung das Pepsin (bzw. das Chymosin) wie von verschiedenen anderen Eiweißstoffen mit niedergerissen wird"[1]).

En étudiant l'effet de certains protides sur les enzymes gastriques[2]) nous avons eu l'occasion de préparer cette substance hyaline de la muqueuse gastrique de certains animaux

domestiques et de mettre en evidence quelques propriétés que nous rapportons dans la note présente.

Le procédé de préparation est celui indiqué par O. HAMMARSTEN lui-même. On dialyse la substance obtenue et le precipité est solubilisé dans de l'acide chlorhydrique 0,2%. La solution est précipitée de nouveau à demi-saturation avec chlorure de sodium très pure, dialysé de nouveau et ainsi de suite jusqu'à dix fois.

Les solutions chlorhydriques sont très visqueuse et donnent les réactions suivantes:

1. Précipitation totale avec le sulfate d'ammonium à 35% saturation, 2. précipité avec l'acétate basique de plomb, soluble en excès de réactif, 2. *précipité avec les réactifs des alcaloïdes: Esbach, Tanret, iode-ioduré, soluble à chaude (depuis 35° jusqu'a 75°) pour réapparaître à froid*, 4. intense réaction xanthoprotéique, 5. intense réaction du biuret, 6. réaction de MILLON positive, 7. aucune coloration avec le réactif de MOLISCH et d'EHRLICH, 8. absence du phosphore, 9. insensible à l'action de l'hyaluronidase, 10. forte activité pepsinique et labique.

Nous avons réussi à faire cristalliser cette substance par desséchement lent à l'air. Les cristaux sont biréfringents d'aspect caratéristique, »en ciseaux«.

Après autoprotéolyse à 37°, quoique la substance hyaline ne précipite plus par saturation avec le chlorure de sodium (fait signalé déjà par O. HAMMARSTEN), *la capacité de cristallisation de la solution dans les mêmes conditions persiste*, les cristaux étant beaucoup plus grands (Fig. 1).

D'après notre avis la substance hyaline est une *protéine spécifique* de la muqueuse gastrique, bien différente des glucoprotéides de l'estomac et des protéines musculaires connus jusqu'aujourd'hue.

Laboratoire de Biochimie Animale, Faculté de Médecine Vétérinaire de Bucarest (Roumanie) L. M. BURUIANA

Eingegangen am 7. November 1956

[1]) HAMMARSTEN, O.: Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. **108**, 243 (1919/20).

[2]) BURUIANĂ, L. M., GH. BUNESCU et EL. HADARAG: Comunicari Academia R. P. R. **5**, Nr. 4, 671 (1955).

Untersuchungen über den Abbau phytotoxischer Substanzen durch Lumbricus terrestris

In Getreidestroh und -stoppeln wurden keimungs- und entwicklungshemmende Substanzen organischer Natur nachgewiesen, die durch Regen und Bodenfeuchtigkeit in den Boden gelangen bzw. ausgelaugt werden[1a)],[2]). Hier sind sie nach der Ernte bis ins Frühjahr nachweisbar. Die Bedeutung der Hemmstoffe (HS), die bei einer Strohdüngung in den Boden gelangen oder beim Getreidebau mit den Ernterückständen im Boden verbleiben, hängt innerhalb der Fruchtfolge a) von ihrer Auswaschung (sie werden vom Boden praktisch nicht adsorbiert) durch Niederschläge in den Untergrund und b) von der Geschwindigkeit der mikrobiologischen Inaktivierung ab. Die in diesen Prozessen entscheidenden Faktoren, nämlich Höhe und Verteilung der Niederschläge sowie die Temperatur, müssen wir als gegeben hinnehmen. Die einzige Möglichkeit, den HS-Gehalt des Bodens ackerbaulich zu beeinflussen, besteht also, außer in der Einhaltung günstiger Fruchtfolgen, in Düngungs- und Kulturmaßnahmen, die zu einer erhöhten mikrobiologischen Aktivität im Boden führen[1b)]. Da man von der Regenwurmtätigkeit eine Stimulierung des mikrobiellen Lebens im Boden erwarten konnte, untersuchten wir den Einfluß von Regenwürmern auf den HS-Abbau in Strohböden.

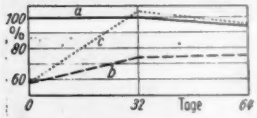


Fig. 1. Entwicklung von Weizenwurzeln in verschiedenen Bodenextrakten. Ordinate: Relative Wurzellänge (in %). Wurzellänge im Kontrollbodenextrakt = 100. *a* Boden mit Regenwürmern; *b* Boden mit Stroh; *c* Boden mit Stroh und Regenwürmern

Brachlandboden wurde mit 0,5% zerkleinertem Weizenstroh durchmischt und in Kulturgefäßen 32 bzw. 64 Tage bei 8 bis 10° C und konstanter Feuchtigkeit (40% m. WK.) gehalten. In einem Teil der Gefäße wurden Regenwürmer (Lumbricus terrestris, 1 g/100 g Boden) ausgesetzt. Zur Kontrolle wurde gleichartiger, strohfreier Boden mit und ohne Regenwürmer analog behandelt. Von allen Böden wurden Vakuumkonzentrate der wäßrigen Auszüge hergestellt, in denen Weizenkeimlinge gezogen wurden. Der Schwund der HS wurde an der Relation der Wurzelhemmungen in den verschiedenen Böden beobachtet. Da in den Gefäßen eine Auswaschung der HS unmöglich war, konnte eine Abnahme des HS-Gehaltes nur auf ihrer Zersetzung beruhen.

In den Extrakten aus Bodenstrohgemischen entwickelten sich die Weizenwurzeln um mehr als 40% schlechter als in der Kontrolle (Fig. 1). Diese Hemmung sank nach 32 Tagen auf 27% und nach 64 Tagen auf 24%. In den Strohböden aber, in denen Regenwürmer tätig waren, konnten sowohl nach 32 als auch nach 64 Tagen keine HS mehr nachgewiesen werden. Dagegen beeinflußten die Regenwürmer im strohfreien Boden die Wurzelentwicklung nicht.

Regenwürmer beschleunigen also die HS-Inaktivierung. Die Untersuchungen entscheiden nicht, wie weit dieser Einfluß auf einer Stimulierung der Mikroflora im Boden selbst beruht oder ob er dadurch bedingt ist, daß das (zerkleinerte) Stroh durch die Darmpassage schneller zersetzt wird. Im Freiland dürfte vor allem die Förderung der mikrobiellen Aktivität im Boden von Bedeutung sein, da die Größe der Stroh- und Stoppelreste ihre Aufnahme durch die Regenwürmer erschwert.

BRÜSEWITZ (unveröffentlicht) fand, daß in von Regenwürmern gefressenem Boden verschiedene chemisch definierte phytotoxische Verbindungen erheblich schneller als in nicht gefressenem Boden abgebaut werden. Hierbei ließ sich im Krümel ein vermehrter Anteil der Mikroorganismen nachweisen, die solche Stoffe abbauen.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Botanische Abteilung Dr. Madaus & Co., Köln-Merheim (Leiter: Prof. Dr. A. G. WINTER)

F. SCHÖNBECK und G. BRÜSEWITZ

Eingegangen am 13. November 1956

[1]) WINTER, A. G., u. F. SCHÖNBECK: a) Naturwiss. **41**, 145 (1954). — b) Im Druck.

[2]) SCHÖNBECK, F.: Z. Pflanzenkrankh. **63**, 513 (1956).

Verhalten von zwei aus Hefen isolierten Polysacchariden bei Elektrophorese auf Filtrierpapier

Wir berichteten kürzlich[1]) über die Zuckerbausteine von polysaccharidartigen Haptenen (nach Versuchen an Kaninchen), die wir aus verschiedenen Hefen[2]) isoliert hatten. Zwei der Polysaccharide sind serologisch verwandt, jedoch durch Agglutinations- und Präzipitationsreaktionen mit geeigneten Kaninchensera unterscheidbar. Die Hydrolysate beider Kohlenhydrate enthielten die gleichen Zucker, nämlich Mannose und Spuren von Glukose. Bemühungen, die hochmolekularen Substanzen durch Papierchromatographie zu differenzieren, waren wenig erfolgversprechend verlaufen, weshalb nun ihr Verhalten im elektrischen Feld auf Filtrierpapier untersucht wurde. Verwendet wurde die Elektrophoresekammer nach GRASSMANN und Mitarbeitern und Filtrierpapier 2043a (4cm/40cm) von Schleicher & Schüll. Die Lokalisierung der Polysaccharide auf den Pherogrammen erfolgte mit Hilfe der von BJÖRNESJÖ[3]) angegebenen Methodik zur Färbung von proteingebundenen Serumpolysacchariden.

Die Polysaccharide zeigten in folgenden Pufferlösungen keine Wanderung: p_H 2,5 (Citrat-HCl), p_H 4,5 (Citrat-HCl), p_H 7,0 (Phosphat) und p_H 8,5 (Veronal-Azetat). Lediglich durch elektroosmotische Strömung wurden die aufgetragenen Substanzen ein kleines Stück zur Kathode hin verschoben, was mit nicht geladenen Indikatorsubstanzen (Dextran, Glukose) leicht kontrolliert werden konnte.

Wurde dagegen Borat-Puffer verwendet, so wanderten beide Polysaccharide anodisch. Bei p_H 8,6 und p_H 9,2 und einer Laufzeit von 18 bis 20 Std ließen sich schließlich deutliche Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten feststellen. Das Polysaccharid aus *Torulopsis famata* bewegte sich schneller als das aus *Candida reukaufii*. Eine Aufspaltung in Komponenten wurde in keinem Falle beobachtet.

Die Beweglichkeit dieser Polysaccharide, die wohl als „Mannane" anzusprechen sind [vgl. [1])], im elektrischen Feld unter den zuletzt genannten Bedingungen ist folgendermaßen zu erklären: Durch Komplexbildung mit Borax, — die bei Zugabe von wenig gesättigter Natriumtetraboratlösung zu 5%igen Lösungen der Hefenpolysaccharide als Gelbildung bereits makroskopisch deutlich zu erkennen war, — erhalten die offenbar neutralen Verbindungen polare Gruppen, die ihnen die Teilnahme an der Stromleitung erst ermöglichen.

Außer den niedermolekularen Polyoxyverbindungen sind auch hochmolekulare mit benachbarten cis-ständigen Hydroxylgruppen zur Komplexbildung mit Borat fähig. Neuere Untersuchungen[4], [5]) machen es jedoch wahrscheinlich, daß auch Polysaccharide, die nur trans-vicinale Hydroxylgruppen besitzen, mit Borat reagieren können.

Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten, die bei Monosacchariden vom Umfang der Komplexbildung mit Borat abhängen und somit durch die sterische Konfiguration der Verbindungen gegeben sind, lassen sich auch bei neutralen Polysacchariden beobachten, wie NORTHCOTE[5]) vor einiger Zeit berichtete. Er fand in der TISELIUS-Apparatur unter anderem verschiedene Beweglichkeiten für Mannan aus Bäckerhefe und Mannan aus der Steinnuß. Während es sich bei diesen Befunden um die Trennung zweier, ihrer makromolekularen Struktur nach unterschiedlicher Mannane handelte (verzweigt und linear), ließen sich bei unseren Versuchen mittels Papierelektrophorese also auch Unterschiede in den Wanderungsgeschwindigkeiten zweier Mannane aus verschiedenen Hefen feststellen, für die beide wohl eine Zugehörigkeit zum gleichen Strukturtyp, nämlich dem der Mannane aus Bäckerhefe angenommen werden kann.

Botanisches Institut der Landwirtschaftlichen Hochschule Hohenheim, Stuttgart-Hohenheim, und Botanisches Institut der Technischen Hochschule, Karlsruhe

ERWIN BURCIK und WERNER BEUTMANN

Eingegangen am 11. Dezember 1956

[1]) BURCIK, E., u. W. BEUTMANN: Naturwiss. 43, 427 (1956).
[2]) BURCIK, E.: Naturwiss. 43, 427 (1956).
[3]) BJÖRNESJÖ, K.B.: Scand. J. Clin. a. Labor. Invest. 7, 153 (1955).
[4]) ZITTLE, C.A.: Adv. Enzymol. 12, 493 (1951).
[5]) NORTHCOTE, D.H.: Biochemic. J. 58, 353 (1954).

Der Cholesteringehalt von Rattenlebern nach Verfütterung handelsüblicher Fette

Seit den Untersuchungen von BURR und HOLMAN über die Beeinflussung der Arteriosklerose durch hochungesättigte Fettsäuren und seit den Cholesterinfütterungsversuchen von ANITSCHKOW ist es immer wieder versucht worden, bestimmten Fetten einen Einfluß auf die Cholesterinsynthese zuzuschreiben. Die neueren Isotopenversuche haben gezeigt, daß die endogene Cholesterinsynthese im wesentlichen in der Leber aus „aktivem Azetat" erfolgt, wobei der Kohlenwasserstoff Squalen ein wesentliches Zwischenprodukt ist[1]). In jüngster Zeit scheint die Theorie des Mangels an ungesättigten Fettsäuren in der Pathogenese der Arteriosklerose erneut aufzuleben. Insbesondere wurde beim Menschen eine deutliche Reduktion der Serumcholesterinwerte nach Verabreichung pflanzlicher Öle beschrieben[2]), [3]). Dieses Ergebnis kann man jedoch *nicht* auf eine Änderung der Syntheserate, sondern lediglich auf eine Änderung des Cholesterin- oder Fettsäuretransportes beziehen.

In den Mitteilungen über die diätetische Rattenfettleber[4]) waren die hohen, aber unterschiedlichen Lebercholesterinwerte aufgefallen, insbesondere deswegen, weil es dabei zu einem Absinken des Serumfettgehaltes, einschließlich des Gesamtcholesterins, kommt. Wir untersuchten daher den Einfluß verschiedener für den Menschen nahrungsüblicher Fette auf den Cholesteringehalt von Rattenlebern. Männliche Ratten eines Inzuchtstammes von 100 bis 150 g Gewicht wurden in Gruppen zu je 10 Tieren für 3 Wochen mit einer hypolipotropen Diät[5]) ernährt, der 20 Gewichtsprozente der zu testenden Fette zugesetzt worden waren. Die Tiere wurden durch Dekapitation getötet, die Lebern nach dem Entbluten entnommen und homogenisiert. Ein Teil des Homogenates wurde verseift und im Petrolätherextrakt der Gesamtcholesteringehalt mittels der TSCHUGAEFF-Reaktion bestimmt, zum Teil wurden im Leber-Gesamtfett, nach SPERRY[6]) gewonnen, Ester- und freies Cholesterin chromatographisch bestimmt.

Nach Verfütterung von Olivenöl kommt es zu einer Verdoppelung des Lebercholesteringehaltes (s. Tabelle 1). Wenn man berücksichtigt, daß dieser Anstieg des Gesamtcholesterins im wesentlichen von den Cholesterinestern bestritten wird, die im Durchschnitt bei den hier verwendeten Tieren normalerweise bei 25 mg/100 g Frischleber liegen, so kann man aus der mäßigen Erhöhung des Gesamtcholesterins eine deutliche Vermehrung der Esteranteile ablesen. Eine direkte Abhängigkeit vom Fettgehalt der Leber besteht offensichtlich nicht. Auffälligerweise beeinflußt gehärtetes Kokosfett (Palmin) die Lebercholesterinwerte *nicht*. Über die Ursache des unterschiedlichen Verhaltens der Lebercholesterinwerte nach Verfütterung verschiedener Fette läßt sich noch nichts Sicheres aussagen. Ganz generell wird man die Vermehrung auf eine gesteigerte Synthese bei mangelndem Abtransport (geringe Ausscheidung mit der Galle, Absinken des Serumcholesterinspiegels) beziehen müssen. Die Unterschiede im Cholesteringehalt der zugeführten Fette scheinen keine so wesentliche Rolle zu spielen; denn im Lebertran sind durchschnittlich 570 mg-% und in der Butter 250 mg-%[7]) enthalten, während im Olivenöl kein Cholesterin vorkommt. Besonders bemerkenswert ist, daß es gerade nach den Fetten mit einem relativ hohen Gehalt an ungesättigten Fettsäuren (Olivenöl, Sonnenblumenöl) zur Erhöhung des Lebergesamtcholesterins kommt. Lediglich für das Olivenöl bietet sich eine Erklärung an; denn es enthält 0,1 bis 0,5% Squalen[8]) im unverseifbaren Anteil.

Tabelle 1

Verfüttertes Fett	Fettgehalt der Lebern (% des Frischgewichtes)	Gesamtcholesterin (mg/100 g Leber)	Anzahl der Tiere
Kontrolle . . .	3,9	130,3	11*)
Butter	10,2	147,9	9
Olivenöl	9,4	273,3	9
Lebertran . . .	4,3	150,6	10
Palmin	6,8	136,7	9
Sonnenblumenöl	6,5	177,0	9

*) Normalfutter.

Medizinische Klinik der Universität, Erlangen (Direktor: Prof. Dr. med. N. HENNING)

HARALD SCHÖN und ERNST-LUDWIG KRÖBER

Eingegangen am 6. Dezember 1956

[1]) SRERE, P.A. u. a.: J. of Biol. Chem. 182, 629 (1950). — Symposium on Cholesterol Metabolism. Federat. Proc. 14, 752 (1955).
[2]) BRONTE-STEWART, B.: Lancet 1956 I, 521.
[3]) MALMROS, H., u. G. WIEGAND: Minnesota Med. 38, 864 (1955).
[4]) BEST, C.H. u. a.: J. Physiology 81, 409 (1934).
[5]) BEST, C.H., u. H. J. CHANNON: Biochemic. J. 29, 2651 (1935).
[6]) SPERRY, W.M.: J. of Biol. Chem. 209, 377 (1954).
[7]) PIHL, A.: Scand. J. Clin. a. Labor. Invest. 4, 115 (1952).
[8]) HADORN, H., u. R. JUNGKUNZ: Mitt. Lebensmittelunters. u. Hyg. (Bern) 40, 202 (1949); 41, 435 (1951).

Wirkungsbereich innerhalb der Tierreihe für den Schafblutinhibitor der Kohlensäureanhydratase (KA)

Der von einem von uns (H. BECK) isolierte BOOTHSCHE[1]) Inhibitor der KA im Serum des Schafblutes hemmt die aus den Säugetier-Erythrozyten isolierte oder in Blutlösungen von Menschen und Säugetieren vorhandene KA (Schaf, Rind, Pferd, Schwein, Hund, Kaninchen, Ratte). Er hemmt aber überhaupt nicht die KA in Blutlösungen und Gewebe-Extrakten der untersuchten Vögel, Amphibien und Knochenfische. Es wurde auch keine Wirkung des Hemmstoffes festgestellt auf die KA in Extrakten aus Wirbellosen und aus Blütenpflanzen.

Gemessen wurde bei 0° mit einem von uns abgeänderten Manometer von MELDRUM und ROUGHTON[2]). Die Reaktionsflüssigkeiten waren 0,6 cm³-Citratpuffer, p_H 5,3, und 0,6 cm³ Karbonat-Bikarbonatpuffer. Die Berechnung der Manometer-Ablesungen in Abständen von 10 sec erfolgte nach [3]):

$$k_d = (k_s - k_c)/C$$

(k_s = Geschwindigkeitskonstante für die katalysierte Reaktion; k_c = Geschwindigkeitskonstante für die unkatalysierte Reaktion; k_d = Fermentaktivität; C = Fermentmenge in γ). Bei den Blutlösungen und Gewebe-Extrakten konnte natürlich nicht auf die Einheitsmenge des Fermentes umgerechnet werden.

In den Fig. 1—4 sind die Differenzen (Δ in cm) der Ablesungswerte in das semilogarithmische Koordinatensystem eingetragen. In Fig. 1 sieht man die Wirkung des Inhibitors auf 3γ eines 3 Jahre alten KA-Präparates aus Rinder-Erythrozyten. Die Hemmung der KA durch verhältnismäßig viele Kupfer(2)-Ionen ist zum Vergleich eingezeichnet. Die Fig. 2 zeigt die fehlende Wirkung des Inhibitors auf die KA in einem Extrakt aus der Pseudobranchie von *Trutta fario* L. und zum Vergleich die Förderung der KA-Katalyse in dem vorhandenen Milieu durch neutralisiertes Cystein, Histidin und Komplexan (äthylendiamintetraessigsaures Natrium). Aus Fig. 3 geht die

Wirkungslosigkeit des Inhibitors in mit 20 Teilen Aqua dest. lysiertem Froschblut hervor. Zusatz von neutralisiertem Cystein fördert die Katalyse des frisch entnommenen Blutes. Pepton ist wirkungslos.

Durch Cystein und Histidin konnte in keinem Falle die hemmende Wirkung des Schafblutinhibitors aufgehoben wer-

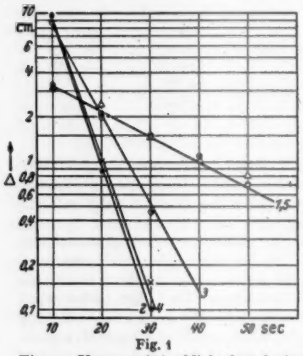


Fig. 1

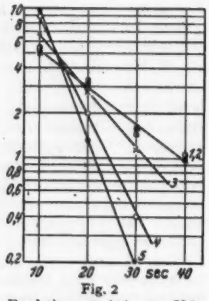


Fig. 2

Fig. 1. Kurve 1 (⊖): Nicht-katalysierte Reaktion. 2 (●): 3 γ KA. 3 (◑): 3 γ KA. Die Reaktionslösungen enthalten 0,86 · 10^{-6} mol Kupfersulfat. 4 (×): wie bei Kurve 3, aber noch Zusatz von 100 γ neutralisiertem Cysteinhydrochlorid. 5 (Δ): wie bei Kurve 3 und 4, aber noch Zusatz des Schafblutinhibitors

Fig. 2. Kurve 1 (⊗): 0,05 cm³ Pseudobranchien-Extrakt von *Trutta fario*. 2 (◑): wie bei Kurve 1 + Schafblutinhibitor. 3 (×): wie bei Kurve 2 + 100 γ neutralisiertes Cysteinhydrochlorid. 4 (○): wie bei Kurve 1 + 100 γ neutralisiertes Cysteinhydrochlorid oder 100 γ neutralisiertes Histidin. 5 (●): wie bei Kurve 1 + 0,05 cm³ 0,2 %iges Komplexan (äthylendiamintetraessigsaures Natrium)

den. In einer Reihe von Messungen hemmte der Inhibitor stärker die KA im Schafblut als die im Blute anderer Säugetiere. Daraus kann man eine gewisse Artspezifität des Inhibitors vermuten. Der Inhibitor hemmt stärker frisch aus Rinderblut isolierte KA als ein einige Jahre altes Präparat

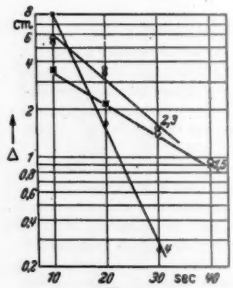


Fig. 3

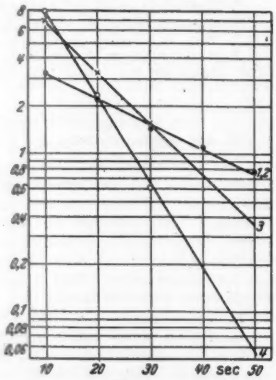


Fig. 4

Fig. 3. Kurve 1 (×): Nicht-katalysierte Reaktion. 2 (⊖): 0,05 cm³ lysiertes Froschblut 1:20 (*Rana temporaria*) + 100 γ Pepton. 3 (◑): 0,05 cm³ Blutlösung + Schafblutinhibitor. 4 (●): 0,05 cm³ Blutlösung + 100 γ neutralisiertes Cysteinhydrochlorid. 5 (○): Nicht-katalysierte Reaktion + 100 γ Pepton oder 100 γ neutralisiertes Cysteinhydrochlorid

Fig. 4. Kurve 1 (●): Nicht-katalysierte Reaktion. 2 (●): 0,05 cm³ lysiertes Schildkrötenblut 1:50 (*Testudo graeca* L.), lysiert mit Aqua bidest. + Schafblutinhibitor oder 0,05 cm³ Blutlösung + 100 γ neutralisiertes Cysteinhydrochlorid + Schafblutinhibitor. 3 (×): 0,05 cm³ lysiertes Schildkrötenblut. 4 (○): wie bei Kurve 3 + 100 γ neutralisiertes Histidin

aus Rinderblut, das nicht weniger aktiv ist. In gleicher Weise wirkt Cystein fördernd auf die Aktivität eines frisch bereiteten Fermentpräparates, während diese Förderung ausbleibt bei einige Jahre alten Fermentpräparaten und bei der KA in Lösungen von Säugetierblut.

Während die KA im Eidechsenblut ebensowenig wie die im Blut der untersuchten Vögel, Amphibien und Knochenfische durch Schafblutinhibitor gehemmt wurde, verhielt sich die KA im Blut der griechischen Landschildkröte anders. Sie wurde wie die aus dem Säugetierblut stammende KA gehemmt durch diesen Inhibitor (Fig. 4).

Tierphysiologische Abteilung am Chemischen Institut der Universität, Mainz

M. Leiner, H. Beck und D. Schmidt

Eingegangen am 23. November 1956

[1]) Booth, V.H.: J. of Physiology **91**, 474 (1939).
[2]) Meldrum, U.N., u. F.J.W. Roughton: J. of Physiology **80**, 113, 143 (1934).
[3]) Mitchell, C.A., U.C. Pozzoni u. R.W. Fessenden: J. of Biol. Chem. **160**, 283 (1945).

Über die Einwirkung von Substanzen aus Myxobakterien auf Viren

Über die lytische Aktivität von Myxobakterien auf *Bakterien* wurde in der Literatur verschiedentlich berichtet [z. B [1])]. Das Verhalten gegenüber *Viren* ist von uns neuerdings untersucht worden[2]).

Erntet man die Stäbchen der vegetativen Form von Myxobacterium virescens mit der sie umgebenden Schleimhülle nach einer Bebrütungszeit von 8 Tagen bei 34° C und läßt sie nach einem bestimmten Aufbereitungsverfahren in starker Verdünnung auf Influenzaviren (Lee, PR 8) und Mumpsvirus in Allantoisflüssigkeit, im Verhältnis 1:10 mit NaCl-Puffer von pH 7 verdünnt, bei Zimmertemperatur einwirken, dann ergibt sich gegenüber den unter gleichen Bedingungen gehaltenen Virus-Suspensionen ohne Bakterienzusatz ein starker Titerabfall der Viruskonzentration (Fig. 1). Die Kurven der Fig. 1 stellen Mittelwerte aus je 10 Versuchsreihen dar.

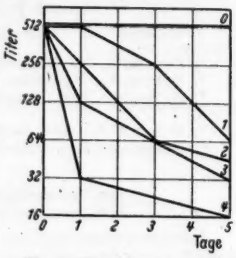


Fig. 1. Einwirkung verschiedener Substanzen aus Myxobacterium virescens auf Influenza Lee. *0* Probe: Influenza Lee und NaCl Pufferlösung. *1* Influenza Lee und Myxobacterium virescens in NaCl-Pufferlösung. *2* Influenza Lee und 12 mg Myxobacterium virescens-Pulver (gefriergetrocknet). *3* Influenza Lee mit gefrier-getrocknetem, niedermolekularem Dialysat. *4* Influenza Lee mit einem bestimmten Auszug der Papierchromatographie. Ordinate: Hämagglutinationstiter

Das Verfahren zur Gewinnung und Charakterisierung der wirksamen Substanz wurde, wie die obige Kurve an einigen Beispielen darstellt, verschiedentlich variiert: 1. Zermörserte Bakterienmembranen wurden über Silikagel gefrier-getrocknet, bis ein gelbes Pulver als Rückstand blieb, das, fein zerrieben, im gleichen Versuchsansatz wie oben (Hämagglutinationstest) dieselbe stark virushemmende Wirkung zeigte. — 2. Eine durch Dialyse bei 0° C erhaltene Substanz erwies sich gleichfalls als hochwirksam und zeigte Eigenschaften, die auf einen niedermolekularen Stoff schließen ließen. — 3. Die Elektrodialyse nach Brintzinger zwischen einer Kupferkathode und einer Platinanode hatte das gleiche Ergebnis: Es konnten niedermolekulare Stoffe dialysiert werden, die stark inaktivierend auf alle drei getesteten Virusstämme wirkten. — 4. Zur näheren Charakterisierung wurden filtrierte Aufschwemmungen eines „Bakterienpulvers" sowie Suspensionen von Säurehydrolysaten papierchromatographiert. Nach 15stündigem Verbleiben im Lösungsmittel, Trocknen und Entwickeln ergab sich ein Hinweis auf zwei unbekannte, niedermolekulare Zucker und etwa sechs, ebenfalls zum Teil unbekannte Aminosäuren. Durch Ausziehen der getrennten Substanzen aus nichtentwickelten Chromatogrammen wurden kleine Mengen der Ausgangssubstanz in Form des oben beschriebenen, gelblichen Pulvers wiedergewonnen. Der Virustest ergab wiederum einen starken Abfall des Titers. — 5. Die elektrophoretische Trennung der Zuckerbestandteile von Aminosäuren, soweit es sich nicht um Aminozucker handelt, ist im Gange. — 6. Während der verschiedenen Arbeitsgänge werden laufend elektronenmikroskopische Aufnahmen gemacht, um visuell eventuell auftretende Veränderungen der Viren festzustellen.

Institut für Virusforschung, Heidelberg

I. Katzenberger und G. A. Kausche

Eingegangen am 17. November 1956

[1]) Finck, G.: Arch. Mikrobiol. **15**, 358 (1950). — Kühlwein, H.: Arch. Mikrobiol. **14**, 678 (1950); **17**, 403 (1952). — Zbl. Bakter. I **158** (1952); **162**, 296 (1955). — Noren, B.: Svensk. bot. Tidskr. **46**, 324 (1952); **47**, 309 (1953); Uppsala Almqvist und Wiksells Biktryckeri A. B. 1955. — Oetker, H.: Arch. Mikrobiol. **19**, 206 (1953).
[2]) Katzenberger, I., H. Kühlwein u. G. A. Kausche: Zbl. Bakter. II **1956**, 109.

Der Einfluß der kristallinen Ribonuklease auf das Wachstum des Karzinoms von Guérin

Die Erforschung des Einflusses der Ribonuklease auf die Zellen und Organe in vivo ist von Bedeutung für die Klärung der Rolle, welche die Ribonukleinsäure (RNS) im Leben dieser Zellen und Gewebe spielt[1]). LEDOUX hat im Jahre 1955 den Einfluß der kristallinen Ribonuklease auf das Wachstum einiger Tumoren untersucht. Er stellte fest, daß die Ribonuklease das Wachstum des Ascites-Karzinoms von EHRLICH und des Krebses bei Mäusen, des Karzinoms von WALKER 256 bei Ratten sowie des spontanen Tumors in der Brust bei C3H- und C⁺-Mäusen und des Sarkoms von CROCKER hemmt[3]). Für uns es war von Interesse, den Einfluß der kristallinen Ribonuklease auf eine andere Art überpflanzbaren Karzinoms zu verfolgen, nämlich auf das Karzinom von GUÉRIN bei Ratten.

Bei unseren Versuchen verwendeten wir ein Präparat von kristalliner Ribonuklease, das frei von proteolytischen Beimischungen war (Deutsche Handelszentrale Chemie, Laborchemikalien, Berlin). Das Fehlen proteolytischer Aktivität wurde am Fehlen von Tyrosinabspaltung von Kaseinlösungen nach der Methode von KEITH, KAZENKO und LASKOWSKI[2]) erkannt sowie am Fehlen von Wirkung auf die Succindehydraseaktivität nach der Methode von SCHNEIDER[4]).

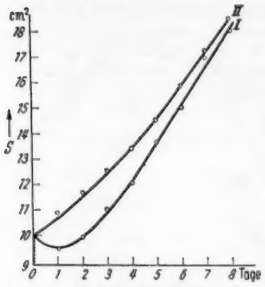


Fig. 1. Karzinom von Guérin. Ordinate: Tumorfläche in cm². Abszisse: Zeit vom Einspritzungsbeginn an (Tage). *I* Versuchstiere; *II* Kontrolltiere

Die Versuche wurden an 20 weißen männlichen Ratten, die zu Versuchsbeginn 70 bis 90 g wogen, angestellt. Diesen Ratten wurde das Karzinom von GUERIN subkutan eingepflanzt, das als ein schnellwachsender Tumor bekannt ist, der selten spontaner Involution unterliegt. Die Versuchsratten wurden unter solchen Tieren ausgewählt, denen ein Karzinom von einem einzigen Spender eingepflanzt war, und zwar waren die Tumoren anfangs von annähernd gleicher Größe — ein Hinweis auf ähnliche Wachstumsintensität. Neun Versuchstieren wurden im Verlaufe von 6 Tagen täglich je 20 mg kristalline Ribonuklease, in 1 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung aufgelöst, intraperitoneal eingespritzt. Bei drei der Versuchstiere erfolgte die Einspritzung der kristallinen Ribonuklease unterhalb des Tumors selbst. Da jedoch keine Verschiedenheit in der Wirkung je nach der Einspritzungstelle (intraperitoneal oder unter dem Tumor) festgestellt wurde, so untersuchte man alle 9 Ratten zusammen in einer gemeinsamen Gruppe. Die übrigen 11 Tiere dienten zur Kontrolle. Die intraperitoneale Verabfolgung von 1 ml 0,9%iger Natriumchloridlösung übte keine Wirkung auf das Wachstum des Tumors aus. Die Tumorfläche wurde nach der Ellipsenformel berechnet, indem die beiden Querdurchmesser des Tumors gemessen wurden.

Die Ergebnisse der Versuche sind in Fig. 1 wiedergegeben. Die Tumorfläche wurde zu bequemerem Vergleich nach der Normierungsmethode berechnet, und als Ausgangsniveau wurden 10 cm² angenommen. Die Unterschiede in den Kurven, die das Tumorwachstum bei den Versuchs- und Kontrolltieren ausdrücken, sind für die ersten 3 Tage der Ribonuklease-Einspritzung statistisch glaubwürdig. Wie aus Fig. 1 ersichtlich, ruft die Verabfolgung von 20 mg kristalliner Ribonuklease an den ersten 2 Tagen der Einspritzung einen Wachstumsstillstand des Karzinoms von GUÉRIN hervor. Hiernach jedoch beginnt der Tumor aufs neue schnell zu wachsen, wobei an den folgenden Tagen eine Tendenz zu schnellerem Tumoranwachsen im Vergleich mit den Kontrolltieren beobachtet wird. Alle Tiere verendeten fast gleichzeitig; eine Verlängerung der Lebensdauer bei den Versuchstieren, wie sie von LEDOUX[3a]) beschrieben worden ist, konnte nicht festgestellt werden.

Die Beeinflussung des Tumorwachstums durch die kristalline Ribonuklease ist ein Hinweis auf den Anteil, den die Ribonukleinsäure an genanntem Wachstum hat. Es muß betont werden, daß die Wirkung der kristallinen Ribonuklease auf den von uns untersuchten überpflanzbaren Tumor von GUÉRIN von kürzerer Dauer ist als die von LEDOUX[3]) bei den von ihm untersuchten Tumoren beschriebene. Es könnte an eine gewisse wachstumsstimulierende Wirkung der Zerfallsprodukte der Ribonukleinsäure gedacht werden.

Medizinische Hochschule, Lehrstuhl für Biochemie (Direktor: Dozent Dr. B. KOITSCHEV), *Sofia, Bulgarien*

A. A. HADJIOLOV und L. ZACHARIEVA

Eingegangen am 7. November 1956

[1]) BRACHET, J.: III. Congr. Internat. Biochimie, Bruxelles, 1955.
[2]) KEITH, C. K., A. KAZENKO u. A. LASKOWSKI: J. of Biol. Chem. **170**, 227 (1947).
[3]) LEDOUX, L.: Nature [London] a) **175**, 258 (1955); b) **176**, 36 (1955).
[4]) SCHNEIDER, W.: J. of Biol. Chem. **164**, 241 (1946).

Über den Citrullin-Stoffwechsel der Betulaceen

WOLFFGANG und MOTHES[1]) fanden im Blutungssaft der Erle den Stickstoff im wesentlichen als Citrullin repräsentiert. REUTER und WOLFFGANG[2]) setzten auf Anregung von Prof. Dr. MOTHES diese Untersuchungen fort und erweiterten diesen Befund auf alle einheimischen Betulaceen-Gattungen (Alnus, Betula, Corylus, Carpinus). Damit wurde ein wesentlicher biochemischer Unterschied gegenüber den nahe verwandten Buchengewächsen (Fagus) und einigen anderen Holzarten gefaßt, die entweder Säureamide oder Allantoin oder Aminodicarbonsäuren als Hauptform transportablen Stickstoffs führen. Dem Citrullin-Transport bei Betulaceen entspricht ein mengenmäßig bedeutendes Vorkommen dieser Aminosäure in den Geweben des Stammes und der Wurzel[3]).

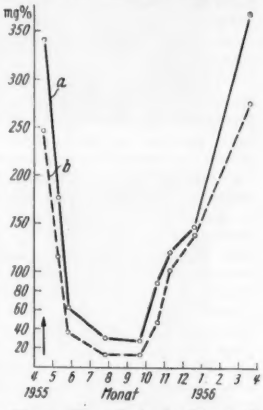


Fig. 1. Wurzelholz der Hasel. N-Gehalt in mg-% (mg je 100 g Trockengewicht) im Laufe des Jahres. (Die Zahlen geben die Monate an.) *a* Löslicher N; *b* Citrullin-N

Unter aseptischen Bedingungen durchgeführte Fütterungsversuche von isolierten Zweigen des Haselstrauches zeigten bei NH_4NO_3- oder Harnstoffgabe eine Erhöhung des Citrullin-Gehaltes auf das Vielfache. Aber auch Arginin und Asparagin nahmen zu. Es muß demnach angenommen werden, daß nicht allein die Wurzel, sondern auch die oberirdischen Achsen zur Citrullin-Synthese befähigt sind. Im Jahreslauf ergaben sich bemerkenswerte Veränderungen des Citrullin-Gehaltes. Im Winter befindet sich beim Haselstrauch der höchste Citrullin-Gehalt im Holzkörper der Wurzel. Ihm folgt das Stammholz. Die dem Kambium benachbarten Jahresringe enthalten mehr als die älteren und mehr als die Rinde. Während des Laubaustriebes im Frühjahr schwindet schnell der größte Teil der löslichen Stickstoffverbindungen, die im wesentlichen durch Citrullin dargestellt werden (Fig. 1). Doch nimmt auch die Eiweißfraktion ab, so daß Citrullin nicht die einzige Stickstoffreserve ist im Gegensatz zur Funktion des Allantoins in den wasserreichen, parenchymatösen Speicherwurzeln von Symphytum[4]), die über keine anderen N-Vorräte verfügen. Die von uns an Corylus ausführlich studierten Vorgänge treffen prinzipiell auch für Birke Hainbuche und Erle zu.

Die Wiederauffüllung des Stamm- und Wurzelholzes mit löslichem Stickstoff bzw. Citrullin beginnt mit der herbstlichen Entleerung der Blätter vor dem Blattfall. Sie ist aber mit diesem nicht zu Ende. Vielmehr schreitet dieser Prozeß auch während des Winters bis zum Frühjahr fort. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß dabei eine N-Aufnahme aus ungefrorenem Boden eine Rolle spielt. Dem Verhalten des Citrullins entspricht auch das des gleichzeitig anwesenden, aber mengenmäßig zurücktretenden Arginins. Beide Substanzen spielen im Ornithinzyklus der Harnstoffsynthese bei Tieren eine Rolle, so daß man vermuten darf, daß bei den Betulaceen dem Harnstoff homologe Stoffe die Rolle der NH_3-Entgiftung, der N-Speicherung und des N-Transportes übernehmen.

Eine ausführliche Darstellung dieser Ergebnisse erscheint demnächst in der „Flora" [Jena].

Institut für Kulturpflanzenforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Gatersleben

G. Reuter

Eingegangen am 20. Oktober 1956

[1]) Wolffgang, H., u. K. Mothes: Naturwiss. **40**, 605 (1953).
[2]) Reuter, G., u. H. Wolffgang: Flora [Jena] **142**, 146 (1954).
[3]) Reuter, G.: Kulturpflanze (Berlin), Beih. 1 **1956**, 260.
[4]) Mothes, K., u. L. Engelbrecht: Flora [Jena] **141**, 356 (1954).

Some Aspects of Induced Spawning in the Catfish Heteropneustes

We have reported elsewhere[1]) upon successfully inducing laboratory spawning of gravid catfish *Heteropneustes (Saccobranchus) fossilis* (Bloch) during the breeding season. This was accomplished by the injection of one-quarter of a pituitary from a gravid fish of similar size, the test animals yielding viable eggs on stripping. Also, we have established that injections of mammalian chorionic gonadotrophins (Antuitrin S, Physex) give similar results with the eggs hatching successfully[1b]). We next wished to determine if this species could be made to spawn in advance of the normal breeding season, as reported for the trout by Hasler, Meyer and Field[2]) and for the goldfish by Kawamura and Otsuka[3]). Secondly, we wanted to find out if one-year olds could be used as test animals, and, finally, if the once injected specimens would respond to a second treatment in a single season.

The breeding season for *Heteropneustes* extends from July to September in the vicinity of Bangalore, and our experiments were performed from January to June, 1956. It is difficult to obtain specimens during January, and, of the six injected, only two yielded viable eggs upon stripping and these required larger doses – up to as much as a whole gland per fish. In the last week of February and during March it was necessary to give a second injection in order to produce viable eggs. During this same period specimens subjected to large doses of chorionic gonadotrophin (Physex: 125 IU per injection and two doses) also gave viable eggs. In May and June, however, all our experiments with these gonadotrophic agents (and in reduced amounts) were successful. Also, during these months the number of fry was always larger than in previous months. In all experiments the controls were injected with equal quantities of standard Holtfreter solution or normal saline, and none yielded viable eggs. These experiments go to prove that with large doses of fresh catfish pituitary glands or Physex, *Heteropneustes* females could be induced to develop viable eggs 8–10 weeks in advance of the normal breeding season. The catfish are usually in stage 4 (according to the maturity scale adopted by the International Council) during May to June and reach the next stage only in August and it is really significant that the catfish could be made to spawn when the eggs are in stage 4.

One-year old females, weighing from 20 to 30 gm., become gravid during the breeding season but it is not known if they spawn in nature. Our experiments indicate that possibility. Specimens weighing 20, 23 and 24 gm. each, injected with one pituitary from a catfish of the same or greater weight, gave rise to viable eggs upon stripping and actually spawned in the aquaria.

In a third series of experiments we used animals that had been previously injected. They were held in aquaria at room temperatures and fed; after a lapse of a month or more they were tested. One set was injected in June, 1956 — a month ahead of the breeding season. These not only spawned but gave viable eggs that hatched into fry. Exactly one month later they were given a second injection with successful results. They were now held until September when they were injected a third time. Again the females spawned, yielding viable eggs. Obviously this fish can be injected more than once, and it looks as though all of the eggs do not mature with the first injection. Further, if the fish are held in aquaria at room temperatures the viability does not appear to diminish, unlike the condition of frog[4]) whose eggs degenerate if the animals are stocked in the laboratory.

We are examining the histochemical structure of the catfish pituitary taken during the different seasons in order to correlate the findings with our bioassays.

We are grateful to Prof. George W. Jeffers, Longwood College, Farmville, Virginia, for critically going through the paper.

University of Mysore, Department of Zoology, Central College, Bangalore (India)

L. S. Ramaswami and B. I. Sundararaj

Eingegangen am 10. Dezember 1956

[1]) Ramaswami, L. S., and B. I. Sundararaj: a) Science [Lancaster, Pa.] **123**, 1080 (1956). — b) Acta anat. **1956**.
[2]) Hasler, A. D., R. K. Meyer and H. M. Field: Endocrinol. **25**, 978 (1956).
[3]) Kawamura, T., and S. Otsuka: Jap. J. Ichthyol. **1** (3), 157 (1950).
[4]) Rugh, R.: Manual of Embryology. Minneapolis: Burgess Publ. Co. 1949.

Die ersten Melanoblasten der Neunaugenlarve

Das dunkle Pigment (Melanin), das für die Färbung der Wirbeltiere in erster Linie verantwortlich ist, wird von besonderen, amöboid beweglichen Zellen, den „Melanoblasten", gebildet, die ihrerseits nach dem heutigen Stand der Forschung samt und sonders aus der embryonalen Neuralleiste stammen und von dort aus an ihren Bestimmungsort wandern[1]). Diese überraschende Erkenntnis, die erst etwa 20 Jahre alt ist, stützt sich jedoch vorerst fast ausschließlich auf die Ergebnisse von Exzisions- und Transplantationsversuchen, weil die unmittelbare histologische Identifizierung der jungen Melanoblasten an ihrem Ursprungsort und während des ersten Teiles ihrer Wanderung bisher auf Schwierigkeiten stieß. Diese Zellen pigmentieren sich nämlich in der Regel erst sehr spät, und die noch unpigmentierten Melanoblasten sind morphologisch nicht leicht von den Zellen ihrer Umgebung zu unterscheiden.

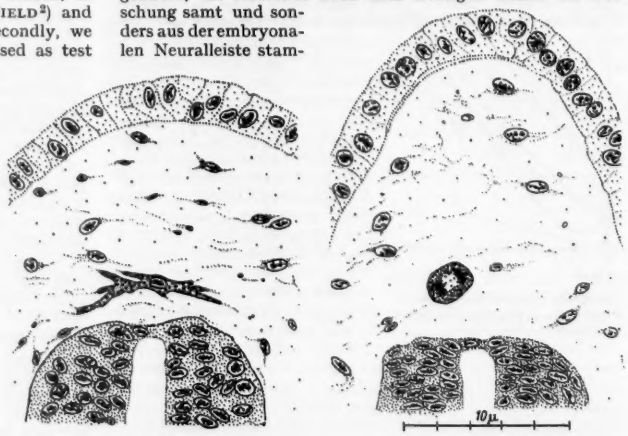


Fig. 1 Fig. 2

Fig. 1 u. 2. Querschnitte durch die Körpermitte einer schlüpfreifen Neunaugenlarve. Oberhalb des Neuralrohres liegt lockeres Gewebe mit je einem Melanoblasten, darüber die Epidermis. Überzeichnete Photographien

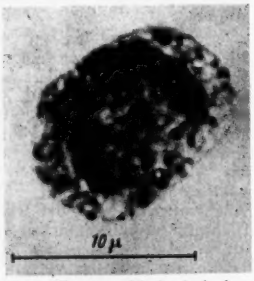


Fig. 3. Photographische Aufnahme des Melanoblasten aus Fig. 2

Wir haben nun im Laufe der vergangenen Jahre mehrere niedere Wirbeltiere gefunden, bei denen sich die Melanoblasten so früh pigmentieren, daß sie von Anfang an histologisch verfolgt werden können. Von diesen Tieren ist das Bachneunauge *(Lampreta planeri)*, bei dem schon Newth[2]) Transplantationsversuche durchgeführt hat, das weitaus günstigste Objekt.

Auch die Neunaugen-Embryonen, die durch Aufzucht künstlich besamter Eier gewonnen werden können, besitzen zeitweise eine Neuralleiste, deren Zellen alsbald lateralwärts

abfließen und sich unter anderem an der Bildung der Spinalganglien beteiligen. Dieser Vorgang ist aber beim Neunauge schon seit Tagen abgelaufen, wenn die ersten Melanoblasten sichtbar werden, und über dem Neuralrohr liegt jetzt, wie die Bilder zeigen, ein zellarmes Gewebe, das histologisch wie lockeres Bindegewebe aussieht (Fig. 1 und 2).

In diesem Gewebe treten nun bei den schlüpfreifen Larven einzelne, besonders große, mit Ausläufern versehene Zellen auf, in deren Plasma erst helle, später nachdunkelnde Pigmentkörner erscheinen (Fig. 1). Diese ersten pigmentierten Melanoblasten, deren genauere Herkunft noch geklärt werden muß, können sich schon am Ort ihres Sichtbarwerdens mitotisch teilen (Fig. 2). Die Pigmentkörner behalten dabei ihre regellose Anordnung bei, wenn man davon absieht, daß der zylindrische Raum zwischen den beiden Tochterplatten im Stadium der Anaphase verständlicherweise pigmentfrei ist (Fig. 2 und 3).

Über nähere Einzelheiten und über das weitere Schicksal der Melanoblasten werde ich an anderer Stelle ausführlich berichten, möchte hier aber noch einmal auf die Beobachtung zurückkommen, daß die letzten typischen Abkömmlinge der Neuralleiste beim Neunauge allem Anschein nach schon abgewandert sind, wenn die ersten Melanoblasten oberhalb des Neuralrohres sichtbar werden. Nun wird nämlich auch verständlich, warum KUPFFER[3]) und DOHRN[4]), die das Schicksal der Neuralleiste bei Neunaugen und Rochen genauestens histologisch verfolgt haben, in ihrer Schilderung keine Melanoblasten erwähnen; diese Zellen waren offenbar zu dem Zeitpunkt, an dem die Autoren ihre Untersuchungen abbrachen, noch gar nicht vorhanden.

Zoologisches Institut der Universität, Bonn

R. DANNEEL

Eingegangen am 10. November 1956

[1]) DU SHANE, G. P., E. M. RAWLES und viele andere. Zusammenfassung bei S. HÖRSTADIUS: The Neural Crest. London: Oxford University Press 1950.
[2]) NEWTH, D. R.: J. of Exp. Biol. 28, 247 (1951).
[3]) KUPFFER, C.: Verh. anat. Ges. 9, 105 (1895).
[4]) DOHRN, A.: Mitt. Zool. Stat. Neapel 15, 555 (1902).

Textur und Substanz der Phytonomus-Kokons (Coleopt., Curcul.)

Der großen Zahl von Untersuchungen an Lepidopterenkokons stehen kaum entsprechende bei Coleopteren gegenüber. Allerdings tritt hier die Anfertigung solcher Hüllen aus körpereigenen Substanzen gegenüber der Zuhilfenahme körperfremder weit in den Hintergrund. Selbst die wenigen bei Curculioniden (Rüsselkäfern) vorkommenden Sekretkokons sind bislang nur oberflächlich beschrieben worden, darunter auch diejenigen der Gattung *Phytonomus* (Blattnager). Sie werden von frei auf den Standpflanzen lebenden Larven an ihren Aufenthaltsorten erzeugt.

Zur Anfertigung des Kokons verwendet die Larve ein sehr viskoses, aus der Analöffnung hervortretendes, an der Luft schnell erstarrendes Drüsensekret. Sie setzt nach MEIXNER[1]) mit den Mandibeln das Sekret auf ihre Unterlage auf, führt den schnell erhärtenden, unregelmäßig dicken Sekretfaden in einem Bogen durch die Luft und fixiert ihn an anderer Stelle. So entstehen gewissermaßen Gurtbögen, an deren Innenseite zusätzliche, in verschiedenen Richtungen verlaufende Fäden befestigt werden können. Durch diese ungleich starken Fäden wird die Maschenweite des Gespinstes vermindert. In ihm findet nach kurzem Präpupalstadium die Verwandlung statt; die Puppe ist von außen durch die Maschen sichtbar.

Es liegt hier bei den *Phytonomus*-Kokons ein relativ primitiver Kokontyp vor. Die Hülle dient lediglich zum Halten der Puppe am Ort der Metamorphose ohne ausgeprägte Schutz- und Verbergefunktion. Weiter entwickelte Kokons anderer Insekten haben eine dicht versponnene, manchmal starke, farblich oft der Umgebung angepaßte Wandung und häufig noch kristallinische, aus den malpighischen Gefäßen stammende Einlagerungen in größerer oder geringerer Menge.

Nähere Untersuchung der durch Zug aus dem Sekret gebildeten Fäden zeigt eine feine fibrilläre Differenzierung, die erst bei Anwendung polarisierten Lichtes klar erkennbar wird (Fig. 1 u. 2). Die Sekretfäden sind stark anisotrop und löschen nach der Länge aus; sie erweisen sich gemäß der Einwirkung auf die Gipsplatte als positiv in bezug auf ihre Länge, zeigen also das von fädig unter Spannung erstarrten Sekreten bekannte Verhalten. Imbibition mit Anilin und Benzylalkohol, Flüssigkeiten mit ähnlich hohem Brechungsindex, ergibt nur eine geringfügige Schwächung der Doppelbrechung; es wirkt dann die positive Eigendoppelbrechung der Micelle.

Die Fäden sind in Wasser und neutralen Solventien unlöslich, lösen sich aber in Säuren und Alkalien und lassen sich mit Trypsin verdauen. Kochen der Fäden mit Ninhydrin erzeugt Blaufärbung, Zusatz von Natronlauge und Kupfersulfat Violettfärbung. Die MILLONsche und die PAULYsche Reaktion fallen positiv aus.

Chemisches und optisches Verhalten weisen die Substanz als ein Skleroprotein aus, das in allen geprüften Reaktionen

Fig. 1

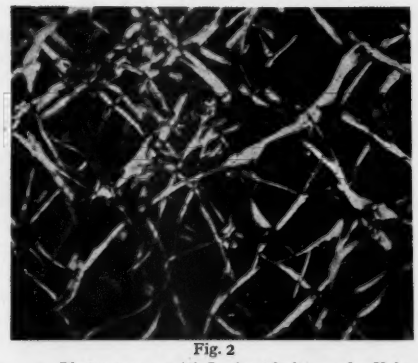


Fig. 2

Fig. 1 u. 2. *Phytonomus rumicis* L. Ausschnitt aus der Kokonwand. Fig. 1. im gewöhnlichen Licht. Fig. 2. zwischen gekreuzten Polars. 110:1

dem die Seidenfäden der Lepidopteren bildenden Fibroin entspricht, wobei die Polypeptidketten parallel zur Faserachse ausgerichtet sind.

Es wird also in den Kokons der Curculionidengattung *Phytonomus*, bei verschiedenen Bildungsstätten, das gleiche Material wie bei Lepidopteren verwendet. Untersucht wurden die unter sich recht gleichartigen Kokons von *Phytonomus rumicis* L., *Ph. meles* F., *Ph. arator* L. und *Ph. pedestris* PAYK. Eine für *Ph. trilineatus* MRSH. angegebene[2]) auffallende Grünfärbung des fertigen Kokons bedarf noch der Ergründung. Die vergleichende Prüfung des Baumaterials weiterer Coleopterenkokons ist vorgesehen.

Zoologisches Institut der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen

H. SCHERF

Eingegangen am 22. November 1956

[1]) MEIXNER, H.: In Handbuch der Zoologie, Bd. IV. 1933—1936.
[2]) URBAN, C.: Ent. Bl. 25, 132 (1929).

Besprechungen

Dijksterhuis, E. J.: Die Mechanisierung des Weltbildes. Ins Deutsche übertragen von HELGA HABICHT. Berlin-Göttingen-Heidelberg: Springer 1956. Gr. 8°. VII, 594 S. u. 47 Abb. Gzl. DM 36.—

Ein wissenschaftliches Werk von hohem Rang! Die mehr als zweitausendjährige Vorgeschichte und das eigentliche Entstehen der Klassischen Physik von der triumphierenden Mechanik aus, wird von einem Manne dargestellt der aus der strengen Schule der Mathematik kommt und zugleich, als einer der ersten Historiker dieser Disziplin in unseren Tagen, umfassende Arbeiten zutage gebracht hat, die ihn mit ARCHIMEDES und SIMON STEVIN mitten in das Thema des vorliegenden Werkes geführt haben. Dieses Buch gibt eine großartige Zusammenschau, im besten Sinne des Wortes „Studium generale" für uns Naturwissenschaftler: Am Anfang steht eine geballte Darstellung der griechischen Denkerschulen, ebenso, wie sie für uns bedeutungsvoll geworden sind, als Umwelt des Geistes, als Ansporn, als Hemmschuh. An dieses Bild knüpft DIJKSTERHUIS seine Auseinandersetzung mit der Mathematik und Astronomie der Antike in ihrem großartigen Werden und zeigt, wieso damals zwar noch die Ansätze zu einer Mechanik, aber keine Physik und Technik darüber hinaus entstanden sind, trotz ARCHYTAS, ARCHIMEDES und HERON. Es folgen wertvolle Abschnitte über das Mittelalter, besonders die scholastische Wissenschaft, die in einem Lichte erscheint, wie es zwar den Historikern unter uns, kaum aber dem Naturwissenschaftler im allgemeinen bekannt sein wird: DIJKSTERHUIS durchleuchtet diese Epoche und deckt Linien auf, die zu dem Aufschwung an der Wende von 1470 hinführen Von da über COPPERNICUS, BRAHE, GALILEI und KEPLER zu NEWTON führt eine dramatisch gesteigerte Folge; sie geht natürlich auch auf viele ein, die Stufen bedeuten, die neu erkannt, eingeordnet oder gewertet erscheinen, auf Auf und Ab, auf Wege und Irrwege. Inmitten einer ganz anders gerichteten Welt entsteht die Klassische Mechanik im Barock und wird, nach ihrem triumphalen Erfolg bei der Bewältigung des Planetenproblems, zu einer geistigen, das Denken bis zum Weltbild prägenden Kraft. Das Zusammenspiel des Denkens, in Gestalt von Formeln in neuer Weise schon mechanisiert, und des zielbewußten Experiments — beides der Antike in dieser Art fremd — wird kennzeichnend für eine neue Zeit, eine neue Wissenschaft. Es führt weit hinaus über die Welt der Alten Aber es führt auch bald zur Überschätzung der Möglichkeiten der Mechanik als Vorbild der Physik — und später zur Erkenntnis der Grenzen. Daran freilich rührt der Verf. nicht mehr, bekennt sich aber dazu, unter anderem auch durch die vorsichtige Wahl der Umschreibung und durch das Prägen des Wortes „mechanistisch" als Fachausdruck für dieses Werk, in genau umgrenzter Absicht.

Jeder Naturwissenschaftler, dem es ernstlich darum zu tun ist, Kenntnis vom Werden der Klassischen Mechanik und damit der Klassischen Physik, der Astronomie und der Mathematik als einer geistigen Einheit zu gewinnen, wird dieses Buch mit reichem Gewinn zur Hand nehmen. Es ist meisterlich geschrieben und vortrefflich übersetzt. EGON ULLRICH (Gießen)

Matthes, H. W.: Einführung in die Mikropaläontologie. Leipzig: S. Hirzel 1956. 348 S., 1050 Abb. u. 53 Tafeln. DM 33.40.

Die immer noch wachsende Bedeutung, die die Lehre von den kleinsten fossilen Lebewesen, die Mikropaläontologie, heute auszeichnet, hat längst dazu geführt, daß an Hochschulen und Universitäten regelmäßig diese Disziplin gelesen wird; jeder Student der Geologie und Paläontologie kann daher schon früh mit ihren Fragen in Berührung kommen. So ist es besonders zu begrüßen, daß nun auch mit der vorliegenden „Einführung" dem Studenten ein Werk in die Hand gegeben wird, dem er sich zu eigenem Studium anvertrauen kann. Eine doppelte Gliederung, nach Tier- und Pflanzengruppen einerseits, nach Formationen andererseits, schafft eine schnelle Übersicht über den gesamten Fragenkomplex und läßt die Elemente, mit denen der Lernende sich vertraut zu machen hat, übersichtlich vor Augen treten. Hinweise auf die wichtigste Literatur im Anschluß an jedes einzelne Kapitel stellt das Erarbeitete in den großen Zusammenhang gegenwärtiger Forschung und verheimlicht nicht, daß die Mikropaläontologie erst am Anfang ihrer systematischen, stratigraphischen und biofaziellen Arbeit steht. Dem Leser ist diese Erkenntnis wichtig: sie zeigt dem Lernenden die Elemente und ihre Verknüpfung; sie zeigt aber auch dem Fortgeschrittenen den gegenwärtigen Stand des Wissens, führt an die Probleme zur Weiterarbeit heran und gibt Fernerstehenden eine Hilfe für eigene Urteilsbildung in die Hand. Gewiß fördert heute die Mikropaläontologie durch die Gunst ihrer Methodik und ihrer Objekte in besonderem Maß die erdgeschichtliche Forschung und erhält durch ihre Bedeutung für die Erdölgewinnung (und die damit gegebene stets wachsende Zahl von in der Praxis stehenden Mikropaläontologen) immer größeren Einfluß auf den Gang der erdgeschichtlichen Forschung überhaupt. Um so dankenswerter ist MATTHES' Bestreben, diese Teildisziplin in den größeren Rahmen erd- und lebensgeschichtlicher Problematik gestellt zu haben. Hier sei besonders auf die Kapitel der allgemeinen Mikropaläontologie verwiesen, die dem Stratigraphen und auch dem Biologen den Zugang erleichtern. Fast erübrigt sich zu sagen, daß die Mikropaläontologie eine eigene Untersuchungstechnik entwickeln mußte. Sie erhält in unserem Werk einen zwar nicht breiten, aber instruktiv gegliederten Raum. Besonders dankbar empfindet der Leser die zahlreichen, sehr klaren Abbildungen im Text und die vielen Bildtafeln und Tabellen, die bei der guten Ausstattung das Buch zu einer wertvollen und bleibenden Hilfe für den Fachmann, für den Lernenden und auch für den Fernerstehenden machen. W. SCHÄFER (Wilhelmshaven)

Thorpe, W. H.: Learning and Instinct in Animals. London: Methuen & Co. 1956. 493 S. u. 9 Tafeln. Preis: 55 s. net.

Psychologen einerseits Physiologen und Zoologen andererseits haben tierisches Verhalten untersucht, jeder unter etwas anderen Gesichtspunkten. Die Psychologen, vor allem der amerikanischen Schule, konzentrierten sich auf das Studium der Lernprozesse, während die Physiologen jene starren angeborenen Verhaltensanteile, die man Erbkoordinationen nennt, untersuchten. Daraus entwickelte sich leider mancher Gegensatz. Jede der Gruppen sollte jedoch erkennen daß die Arbeit der anderen für sie selbst von ausschlaggebender Bedeutung ist. THORPES Werk möchte zu dieser Verständigung beitragen. Dem Lernpsychologen werden die über angeborenes Verhalten mitgeteilten Tatsachen, dem Ethologen die Ergebnisse der Lernpsychologie besonders wertvoll sein. Die Frage nach dem Angeborenen und Erworbenen im tierischen Verhalten ist ja neuerdings wieder in den Brennpunkt der Diskussion gerückt, hat doch eine Gruppe von Lernpsychologen versucht, alles Verhalten als das Ergebnis von Lernprozessen zu erklären. Vor ihnen breitet THORPE das mittlerweile von zahlreichen europäischen Verhaltensforschern erarbeitete Tatsachenmaterial in geraffter Form aus. Daß es Verhaltensweisen gibt, die unabhängig von Lernprozessen bei jedem Individuum heranreifen wie morphologische Strukturen, wird man bei Kenntnis des ethologischen Schrifttums schwerlich anzweifeln können. Man hat diese genetisch verankerten Erbkoordinationen, die art-, gattungs- oder familienspezifische Merkmale sind, zu taxonomischen Zwecken verwandt, man hat ihre physiologische Sonderstellung (Spontaneität Auslösbarkeit durch spezifische Schlüsselreize) untersucht und zahlreiche Arbeiten darüber veröffentlicht. Dieses Schrifttum ist aber der Aufmerksamkeit vieler Lernpsychologen offenbar entgangen. Die saubere Trennung von Angeborenem und Erworbenem ist jedoch eine wichtige Voraussetzung zu weiterer Analyse, gleicht doch der Lernpsychologe, der dies mißachtet, — wie O. KOEHLER einmal sagte — einem Genetiker, der ausschließlich Modifikationsstudien an genetisch nichtanalysiertem Material betreibt. Selbst das Lernen beruht bereits auf einer angeborenen Lerndisposition — nicht jedes Tier lernt alles und gleich gut.

Für die im allgemeinen mit der Lernpsychologie weniger vertrauten Ethologen werden die Kapitel über Lernen (Gewöhnung, Assoziation latentes Lernen und einsichtiges Lernen, Einsicht, Einsicht und Wahrnehmung, Lerntheorien) wertvoll sein. Großen Gewinn schöpft man schließlich aus dem dritten Teil des Werkes. Die Überschrift dieses Abschnittes „die Lernfähigkeit der größeren Tiergruppen" mag etwas irreleiten. Nicht das Lernvermögen allein, sondern das Zusammenwirken von Angeborenem und Erlernten bei Protisten, niederen Metazoen, Wurmern, Mollusken, Arthropoden und Wirbeltieren wird an Hand von ausgewählten Beispielen erörtert. (Die Amphibien kommen dabei etwas zu kurz.) Die Ergebnisse der Lernpsychologie und Ethologie werden in gleicher Weise vorgetragen. Nur eine solche Betrachtungsweise wird der Wahrheit gerecht, sind doch gelernte und angeborene Elemente meist innig zu einem funktionellen Ganzen verschmolzen.

I. EIBL-EIBESFELDT (Buldern i. W.)

Herausgeber und verantwortlicher Redakteur: Professor Dr. Ernst Lamla Göttingen. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: Günter Holtz, Berlin W. 35, Reichpietschufer 20. — Springer-Verlag, Berlin Göttingen-Heidelberg. — Druck der Universitätsdruckerei H. Stürtz AG., Würzburg. — Printed in Germany

INHALT

AUFSÄTZE

Seite

Karl Henke †. Von A. Kühn 25

Hermann Weber †. Von A. Kühn 25

BERICHTE

Synchrotronstrahlung aus dem Crabnebel. Von G. Thiessen . 26

KURZE ORIGINALMITTEILUNGEN

Ein Iterationsverfahren zur modellmäßigen Zuordnung von Molekelschwingungsspektren. Von E. Schmid 30

Untersuchung der auswählenden Solvatation mit Hilfe von Schallgeschwindigkeits- und Kompressibilitätsmessungen. Von B. Baranowski, H. P. Jacobs und M. Sarnowski . . 30

Die Atomverteilung in festem amorphem und flüssigem Selen. Von H. Richter und F. Herre 31

Magnetisches Verhalten des Methämoglobins bei Entwässerung und Wiederaufnahme von H_2O. Von W. Haberditzl und R. Havemann 31

Messungen des C^{14}-Gehaltes von hartem Grundwasser. Von K. O. Münnich 32

Zur Kristallstruktur des Li_2GeO_3 und $LiGa_5O_8$. Von H. Hahn und U. Theune 33

Über die sauren Sulfite des Rubidiums und Cäsiums. Von A. Simon und K. Waldmann 33

Mitteilung über gemischte Metallorganocarbonyle. Von Fr. Hein, P. Kleinert und W. Jehn 34

The Vinyl Group in the Cleavage Series. Von D. Seyferth . . 34

Über den Einfluß des SO_4'' bei der Papierchromatographie von Histidin und Lysin. Von H. W. Rautenburg 35

On the Mechanism of Lignification. II. Von F. F. Nord, W. J. Schubert und S. N. Acerbo 35

Über den Einfluß der Hydrolysedauer auf die Zusammensetzung der Proteinspaltprodukte. Von G. Krampitz 36

Über die Strahlensensibilität der Bernsteinsäuredehydrogenase. Von W. Hanke 36

Über die N-endständigen Aminosäuren der Weizenproteine. Von M. Rohrlich und H. J. Schlüssler 37

Die Proteinasen des Aspergillus oryzae. Von H. Specht . . . 37

Ein netzbetriebener Verstärker zur hohen selektiven Verstärkung kleiner biologischer Aktionspotentiale. Von H. Göpfert und H. Jahn 38

Die Beeinflussung der Acetylcholinreizung von Chemorezeptoren durch Phenylalkylamine. Von H. Matthies 39

Der Zitratmetabolismus in menschlichen Erythrozyten. I. Die Wirkung des Zitrats auf die Acetylierungsfähigkeit der Erythrozyten. Von M. Vavrečka 39

Seite

Mikrobielle Oxydation von Steroiden in 15α-Stellung durch Fusarien. Von B. Klüger, R. Siebert und A. Schubert 40

Bildung wasserlöslicher Stoffe bei der Hitzekoagulation von Milchproteinen. Von U. Freimuth und A. Habedank . . 40

Über die Biologische Wertigkeit des Kartoffeleiweißes. Die statistische Streuung der Anteile der exogenen Aminosäuren am Rohprotein in Abhängigkeit von genetischen und ökologischen Faktoren. Von W. Schuphan und W. Postel 40

Action of 5-Hydroxytryptamine on the Cortical Activity of the "Encéphale isolé" of the Cat. Von P. Mantegazzini . . 41

Quelques propriétés spécifiques de la substance hyaline de O. Hammarsten. Von L. M. Buruiana 41

Untersuchungen über den Abbau phytotoxischer Substanzen durch Lumbricus terrestris. Von F. Schönbeck und G. Brösewitz 42

Verhalten von zwei aus Hefen isolierten Polysacchariden bei Elektrophorese auf Filtrierpapier. Von E. Burcik und W. Beutmann 42

Der Cholesteringehalt von Rattenlebern nach Verfütterung handelsüblicher Fette. Von H. Schön und E.-L. Kröber . 43

Wirkungsbereich innerhalb der Tierreihe für den Schafblutinhibitor der Kohlensäureanhydratase (KA). Von M. Leiner, H. Beck und D. Schmidt 43

Über die Einwirkung von Substanzen aus Myxobakterien auf Viren. Von I. Katzenberger und G. A. Kausche . . . 44

Der Einfluß der kristallinen Ribonuklease auf das Wachstum des Karzinoms von Guérin. Von A. A. Hadjiolov und L. Zacharieva 45

Über den Citrullin-Stoffwechsel der Betulaceen. Von G. Reuter 45

Some Aspects of Induced Spawning in the Catfish Heteropneustes. Von L. S. Ramaswami und B. I. Sundararaj 46

Die ersten Melanoblasten der Neunaugenlarve. Von R. Danneel 46

Textur und Substanz der Phytonomus-Kokons (Coleopt., Curcul.). Von H. Scherf. 47

BESPRECHUNGEN

E. J. Dijksterhuls, Die Mechanisierung des Weltbildes. (Ref.: E. Ullrich) 48

H. W. Matthes, Einführung in die Mikropaläontologie. (Ref.: W. Schäfer) 48

W. H. Thorpe, Learning and Instinct in Animals. (Ref.: I. Eibl-Eibesfeldt) 48

Unveränderter Nachdruck

Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York 1976